



**Contribution à l'étude du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$  :  
mise en évidence d'une transition structurale  $T' \rightarrow T/O$   
sous l'effet de la pression et influence des espèces  
oxygénées insérées sur les propriétés structurales et  
physico-chimiques des phases  $T'$  et  $T/O$**

Frédéric Arrouy

► **To cite this version:**

Frédéric Arrouy. Contribution à l'étude du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$  : mise en évidence d'une transition structurale  $T' \rightarrow T/O$  sous l'effet de la pression et influence des espèces oxygénées insérées sur les propriétés structurales et physico-chimiques des phases  $T'$  et  $T/O$ . Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. Français. NNT : 1992BOR10551 . tel-01187168

**HAL Id: tel-01187168**

**<https://theses.hal.science/tel-01187168>**

Submitted on 28 Aug 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives | 4.0  
International License



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Frédéric Arrouy

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Sciences des matériaux

**Contribution à l'étude du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$  : mise en évidence d'une transition structurale  $T' \rightarrow T/O$  sous l'effet de la pression et influence des espèces oxygénées insérées sur les propriétés structurales et physico-chimiques des phases  $T'$  et  $T/O$**

Soutenue le : 04 juin 1992 devant la commission d'Examen :

**M. P. HAGENMULLER**

Président du Jury

**M. J. BEILLE**

Examineur

**M. C. CROS**

Examineur

**M. G. DEMAZEAU**

Examineur

**M. J. ETOURNEAU**

Examineur

**M. P. GANGULY**

Examineur

**M. J.B. GOODENOUGH**

Examineur

**M. A. WATTIAUX**

Examineur





"S'il ne se passe rien,  
écrit le pour le dire".

Cicéron.

à  
Marie-Hélène, mon épouse  
et Pierre-Edouard, mon fils.

Ce travail a été réalisé dans le Groupe des Hautes Pressions du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS.

Monsieur le Professeur P. Hagenmuller m'a fait l'honneur de présider le Jury de Thèse ; je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur J. Etourneau, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail et pour le vif intérêt qu'il y a constamment porté.

Je tiens également à remercier Monsieur Beille, Directeur de Recherche au Laboratoire Louis Néel de Grenoble, qui a bien voulu consacrer de son temps pour examiner et juger ce travail.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur le Professeur J.B. Goodenough de l'Université d'Austin (Texas) à ce Jury de Thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur P. Ganguly de l'Université de Pune (Inde) m'a fait l'honneur de participer à ce Jury, je l'en remercie sincèrement.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. Demazeau pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son groupe et pour l'aide qu'il m'a apportée. Ses conseils avisés m'ont été particulièrement précieux.

Que Monsieur Cros, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé ces recherches avec beaucoup de patience et de disponibilité, veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

Monsieur A. Wattiaux, Ingénieur de Recherche au CNRS, a apporté toutes ses compétences et ses qualités humaines pour m'aider à réaliser une partie de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde estime et ma sincère amitié.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur W. B. Holzapfel de l'Université de Paderborn (Allemagne), ainsi que tous les membres de son groupe, et plus particulièrement Monsieur O. Schulte, qui m'ont aidé et prodigué de précieux conseils pour la mise au point de notre équipement de diffraction et qui m'ont aimablement accueilli plusieurs fois dans leur laboratoire pour y effectuer les études de caractérisations in situ reportées dans la première partie de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur M. Pouchard et Monsieur J.-C. Grenier, qui m'ont fait profiter de leurs conseils et de leur amicale coopération.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui ont contribué par leurs discussions et leur "savoir faire" à l'achèvement de ce travail, en particulier : P. Bezdicka, J.P. Cazorla, J.P. Chaminade, B. Chevalier, A. Demourgues, M. Devalette, J.P. Doumerc, P. Gravereau, B. Guillaume, N. Lagueyte, A. Laroche, B. Lepine, B. Lestienne, M. Marquestaut, A. Tressaud, F. Tresse, L. Trut, F. Weill...

Tous mes remerciements vont aussi à l'ensemble des doctorants du laboratoire, et notamment ceux qui ont contribué à dynamiser notre association, l'A.E.A.L.C.S..

Enfin, que tous les membres du Groupe des Hautes Pressions reçoivent ici l'expression de mon amitié pour leur sympathie et leur bonne humeur. Je tiens à remercier notamment : S. Darracq, V. Gonnet, A. Largeteau, S. Martegoute, S. Matar, D. Michaud, V. Monnier, T. Plante, P. Reig, L. Vel...

## **SOMMAIRE**

	Page
<b>PREMIERE PARTIE : CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X IN SITU DE LA STRUCTURE DES MATERIAUX SOUS HAUTE PRESSION</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE I RAPPELS SUR LE PARAMETRE THERMODYNAMIQUE PRESSION ET SON INFLUENCE SUR L'ETAT ET LA STRUCTURE CRISTALLINE DES MATERIAUX</b>	<b>8</b>
I.1. Le paramètre thermodynamique pression	9
I.1.1. Définition thermodynamique de la pression	9
I.1.2. Définition physique de la pression ; unités de pression	10
I.2. Définition de la compressibilité et du module de compression isotherme d'un solide	11
I.3. Equation d'état d'un solide	11
I.4. Influence de la pression sur un solide	12
<b>CHAPITRE II GENERALITES SUR LA CELLULE A ENCLUMES DE DIAMANT ET L'UTILISATION DE LA TECHNIQUE DE DIFFRACTION DES RAYONS X "IN SITU" SOUS TRES HAUTES PRESSIONS</b>	<b>15</b>
II.1. La cellule à enclumes de diamant	16
II.1.1. Description	16
II.1.2. Réglage du parallélisme des diamants	18
II.1.3. Joint d'étanchéité	18
II.1.4. Mesure de la pression	19
II.1.5. Fluide transmetteur de pression	20
II.2. Diffraction des rayons X en dispersion d'énergie	20
<b>CHAPITRE III MISE AU POINT D'UN EQUIPEMENT PERMETTANT L'ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X "IN SITU" DE L'EVOLUTION DE LA STRUCTURE DES MATERIAUX SOUS L'EFFET DE LA PRESSION</b>	<b>25</b>
III.1. Cellule à enclumes de diamant	26
III.2. Diffractomètre	29
III.2.1. Source de rayons X	29
III.2.2. Banc optique	30
III.2.3. Collimateur	30
III.2.4. Support de cellule	30

III.2.5. Fente conique à largeur réglable	31
III.2.6. Détecteur	32
III.3. Procédure d'alignement	32
III.4. Analyse des données	33
III.5. Mesure de la pression	35

#### CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X "IN SITU" A L'ETUDE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE SOUS L'EFFET DE LA PRESSION DES OXYDES DOUBLES $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ . RECHERCHE D'UNE TRANSITION $\text{T}' \rightarrow \text{T/O}$ .	36
--	----

IV.1. Rappel sur les structures des oxydes doubles $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$	37
IV.1.1. Structure de type T ou T/O	37
IV.1.2. Structure de type T'	39
IV.1.3. Structure de type T*	41
IV.2. Etude du comportement sous pression à 300 K de $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ (type T')	43
IV.3. Etude du comportement sous pression à 300 K de $\text{La}_2\text{CuO}_4$ (type T/O)	48
IV.4. Etude du comportement sous pression à 300 K de $\text{La}_{1,4}\text{Nd}_{0,6}\text{CuO}_4$ (type T').	50

DEUXIEME PARTIE : INFLUENCE DE L'INSERTION D'ESPECES OXYGENEES SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES PHASES T/O ET T' DU SYSTEME $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	62
--	----

INTRODUCTION	63
--------------	----

CHAPITRE I TECHNIQUES EXPERIMENTALES	65
---	----

I.1. Technique d'élaboration des matériaux étudiés	66
I.1.1. Méthode de synthèse à l'air et à pression atmosphérique	66
I.1.2. Traitement sous haute pression d'oxygène	70
I.1.3. Traitement d'oxydation en milieu solide dans un appareillage de type "belt"	70
I.2. Techniques de caractérisation des échantillons	72
I.2.1. Analyse radio-cristallographique	72
I.2.1.1. Spectres de diffraction des rayons X sur poudre	72
I.2.1.2. Affinement des données structurales par la méthode des profils de Rietveld appliquée à la diffraction des rayons X sur poudre	72
I.2.1.3. Microscopie électronique à transmission (T.E.M.) haute résolution	74
I.2.2. Etude analytique. Détermination du taux de cuivre trivalent	74
I.2.3. Mesures électriques	75
I.2.4. Mesures magnétiques	75
I.3. Techniques de traitement électrochimique	75
I.3.1. Cellule électrochimique	76
I.3.1.1. Electrode de travail (E.T.)	76
I.3.1.2. Electrode de référence (E.R.)	76

I.3.1.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode (C.E.)	78
I.3.2. L'électrolyte	78
I.3.3. La chaîne électrochimique de mesure	78

CHAPITRE II	
GENERALITES SUR LES COMPOSES $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ ( $\text{Ln}$ = ELEMENT DES LANTHANIDES) CRITERES STRUCTURAUX DE STABILITE DES PHASES DE TYPE T/O et T'	79

II.1. Stabilité structurale des phases $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ . Corrélation entre la structure et les propriétés physico-chimiques	80
II.2. Proposition d'un critère de stabilité pour les phases de type T' : définition d'un facteur t'	84

CHAPITRE III	
INFLUENCE DE LA METHODE DE SYNTHÈSE SUR LE DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES PHASES DE CE SYSTEME	88

III.1. Etude du système $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ par synthèse à l'air à partir des oxydes	89
III.2. Etude du système $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ par synthèse à l'air à partir des hydroxy-carbonates co-précipités	89
III.3. Etude radiocristallographique et analytique des phases obtenues	91
III.3.1. Etude structurale des phases de type T/O de composition $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$ par la méthode des profils de Rietveld.	96
III.3.2. Etude par microscopie électronique à haute résolution de $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$	100
III.3.3. Influence de la substitution du néodyme au lanthane sur la transition orthorhombique $\rightarrow$ quadratique sous l'effet de la température	104
III.3.4. Influence de la substitution du néodyme au lanthane sur l'écart à la stoechiométrie en oxygène	104
III.3.5. Discussion	106
III.4. Etude des propriétés physiques	
III.4.1. Propriétés de transport	108
III.4.1.1. Propriétés de transport des phases de type T/O	108
III.4.1.2. Propriétés de transport des phases de type T'	113
III.4.2. Propriétés magnétiques	115

CHAPITRE IV	
INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LES PHASES DU SYSTEME $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	118

IV.1. Influence de la pression d'oxygène sur le domaine d'existence des phases T/O	119
IV.1.1. Evaluation quantitative de la proportion relative des phases de type T/O et T' dans un mélange	119

IV.1.2. Détermination des conditions optimales de traitement sous pression d'oxygène	119
IV.1.2.1. Choix de la pression d'oxygène	119
IV.1.2.2. Choix de la température	121
IV.1.2.3. Choix de la durée de traitement	121
IV.1.3. Evolution du domaine de stabilité de la structure type T/O après traitement sous pression d'oxygène. Analyse radiocristallographique et chimique des phases transformées	125
IV.1.3.1. Analyse radiocristallographique	127
IV.1.3.2. Dosages chimiques	127
IV.1.4. Conclusion	129
IV.2. Influence de la pression d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques des phases de type T/O du système $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$	129
IV.2.1. Etude de l'ensemble des phases T/O après traitement sous pression d'oxygène	130
IV.2.1.1. Analyse radiocristallographique	130
IV.2.1.2. Analyse chimique	130
IV.2.1.3. Mesures électriques et magnétiques	133
IV.2.2. Influence de la pression d'oxygène sur le composé $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$	138
IV.2.2.1. Etude radiocristallographique et analytique	138
IV.2.2.2. Mesures électriques et magnétiques	139
IV.2.3. Conclusion	141

## CHAPITRE V

### ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES PHASES DE TYPE T/O DU SYSTEME $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$

V.1. Etude du comportement électrochimique des composés de la solution solide $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ de structure T/O	143
V.2. Influence de divers paramètres sur le comportement électrochimique : protocole d'oxydation par voie électrochimique	145
V.2.1. Influence de la densité d'électrode	145
V.2.1.1. Détermination de la surface électroactive $S_a$	147
V.2.1.2. Application à des céramiques de $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ de diverses compacités	149
V.2.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante	153
V.2.3. Influence de la vitesse de balayage : détermination du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive	154
V.3. Oxydation par voie électrochimique des phases $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de structure T/O : détermination d'un protocole d'oxydation	158
V.3.1. Choix du potentiel d'oxydation	159
V.3.2. Choix du temps de polarisation	161
V.4. Considérations générales sur le mécanisme d'insertion électrochimique d'espèces oxygénées dans les phases $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de structure type T/O	169
V.4.1. Travaux antérieurs	169
V.4.2. Détermination des paramètres électrocinétiques : étape limitante	170
V.5. Conclusion	176



CHAPITRE VI	
ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PHASES DU SYSTEME $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ OXYDEES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE	177
VI.1. Etude préliminaire de l'oxydation électrochimique des composés $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de structure T' ( $x \geq 0,60$ )	178
VI.2. Etude des propriétés physico-chimiques des composés $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ( $0,10 \leq x \leq 0,50$ ) de structure T/O après polarisation anodique	180
VI.2.1. Etude structurale et chimique	180
VI.2.2. Etude des propriétés physiques	185
VI.2.2.1. Propriétés électriques et pouvoir thermoélectrique	185
VI.2.2.2. Propriétés magnétiques	188
VI.3. Etude de l'oxydation par voie électrochimique des phases $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ( $x = 0,60$ et $0,70$ )	191
VI.4. Etude préliminaire de la réversibilité de l'insertion d'espèces oxygénées au sein des phases $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ : application à la phase $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,08}$	197
VI.5 Conclusion	198
CONCLUSIONS GENERALES	206

Ce mémoire comporte deux parties.

La première concerne une activité de recherche nouvellement développée dans le Groupe de Hautes Pressions du Laboratoire de Chimie du Solide : la caractérisation par diffraction des rayons X *in situ* des modifications structurales induites dans les solides sous l'effet du paramètre **pression**. Elle comporte en particulier un chapitre assez détaillé sur la mise au point de l'équipement nécessaire pour de telles études. Elle comprend également une partie traitant de l'application de cette technique à un cas concret : les structures des oxydes doubles  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln}$  = élément des lanthanides). L'essentiel des données expérimentales correspondantes a été obtenu lors de mission effectuées au Laboratoire des Hautes Pressions de l'Université de Paderborn (Prof. W.B. Holzapfel), dans le cadre d'un accord de coopération.

La seconde partie porte sur les activités, certes récentes, mais plus traditionnelles du Laboratoire :

- l'influence des hautes pressions d'oxygène sur la structure et les propriétés physico-chimiques des matériaux, qui est une spécialité du Groupe des Hautes Pressions, au sein duquel ce travail a été réalisé,

- l'utilisation de méthodes électrochimiques pour l'oxydation des matériaux dans les conditions normales de pression et de température, récemment développées avec succès dans le Groupe des Oxydes à Valences Mixtes.

Les deux parties ont en commun qu'il s'agit des mêmes matériaux, dont on modifie la structure et les propriétés soit par action de pressions isostatiques, soit par insertion d'espèces oxygénées dans un réseau hôte approprié.

***PREMIERE PARTIE***

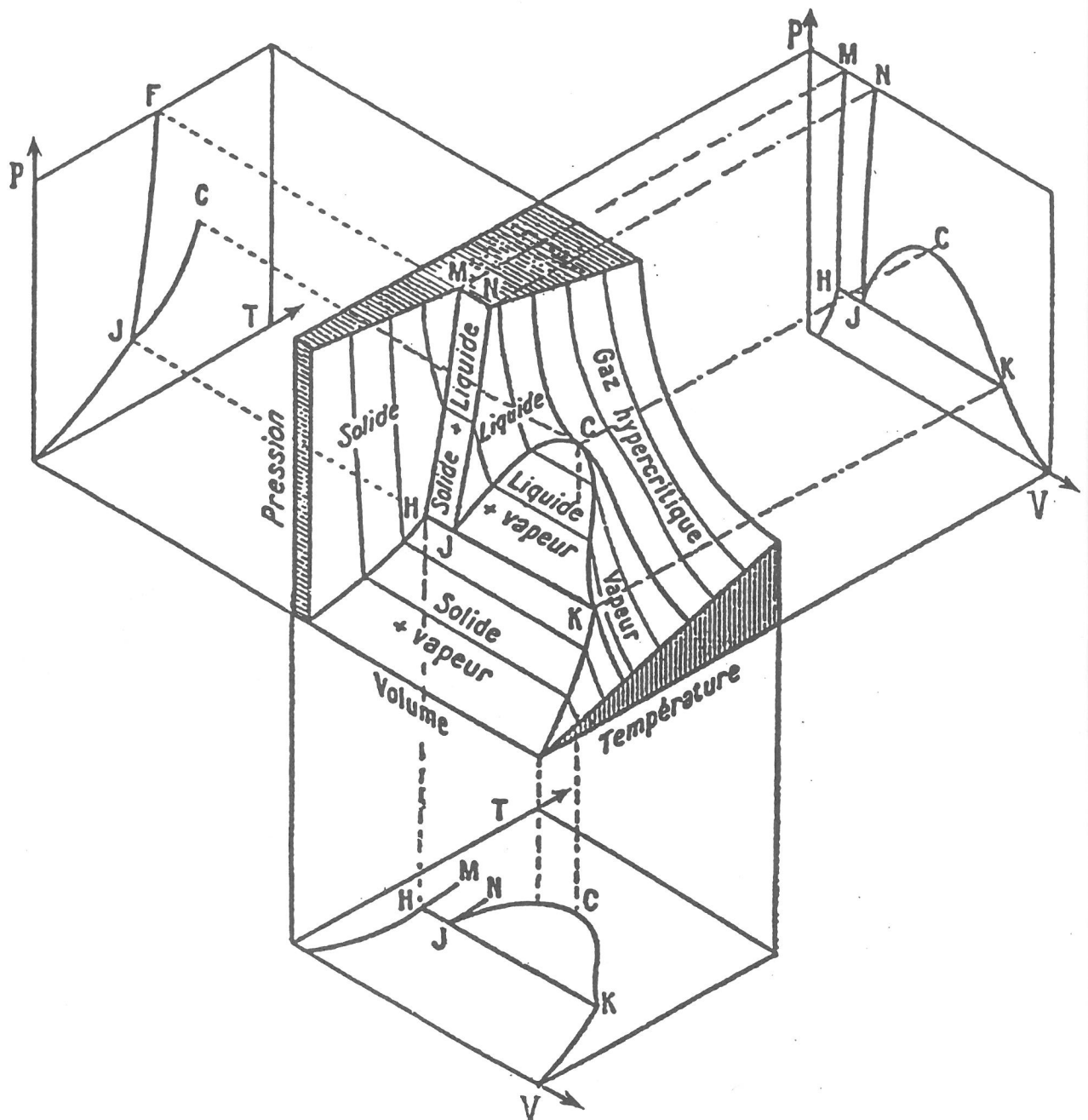
***CARACTERISATION PAR DIFFRACTION  
DES RAYONS X IN SITU  
DE LA STRUCTURE DES MATERIAUX  
SOUS HAUTE PRESSION***

## *INTRODUCTION*

Le Chimiste du Solide s'efforce de déterminer les relations existant entre les propriétés physico-chimiques des matériaux et leur structure cristalline, c'est-à-dire l'arrangement dans l'espace des atomes qui les constituent. La thermodynamique lui enseigne que l'état d'un matériau assimilable à un corps pur dépend des deux variables intensives, *la pression P et la température T*. A l'état solide et en fonction de ces deux paramètres, un tel matériau peut exister sous différentes formes cristallines appelées variétés allotropiques, dont les propriétés diffèrent les unes des autres. Le cas du carbone est très significatif à cet égard.

Le diagramme d'état d'un corps pur fait intervenir les trois paramètres thermodynamiques P, V et T - où V est la variable extensive *volume* - et fait apparaître les "surfaces" caractéristiques des trois états : solide, liquide et gazeux. Un tel diagramme est représenté à la figure I.1 dans le cas général et à la figure I.2 dans le cas particulier de l'eau ou plus précisément de  $H_2O$ . La surface caractéristique de l'état solide traduit en particulier l'existence des différentes structures possibles en fonction de P et de T, ci-dessus mentionnées. Le passage de l'une à l'autre implique une discontinuité dans la surface, et s'accompagne le plus souvent d'une variation de volume.

L'examen du diagramme d'état montre que la caractérisation d'un matériau en fonction de la température à la pression atmosphérique - ce qui est de loin le cas le plus fréquent - ne peut donner que des informations très fragmentaires sur les différentes structures possibles qu'il peut adopter. Une étude approfondie implique également la mise en oeuvre du paramètre thermodynamique pression, ce qui revient à explorer toute l'étendue de la surface caractéristique de l'état solide. Dans le cas de l'eau, il ne peut exister à la pression atmosphérique et quelle que soit la température qu'une seule variété de glace, la glace I, mais si on fait également varier la pression, on observe au moins cinq autres variétés (II, III, V, VI et VII - Fig. I.2). Cette prise en compte du paramètre pression est d'autant plus intéressante et nécessaire que beaucoup de matériaux sont normalement soumis à une pression différente de la pression atmosphérique et que la connaissance de leurs propriétés implique de les étudier dans les conditions thermodynamiques réelles où ils se trouvent. C'est le cas, par exemple, des matériaux géologiques.



**Fig. I.1. :**

Diagramme d'état d'un corps pur ( $v_l > v_s$ ) montrant les surfaces caractéristiques des trois états, et ses projections sur les plans de coordonnées (P-T, P-V et V-T).

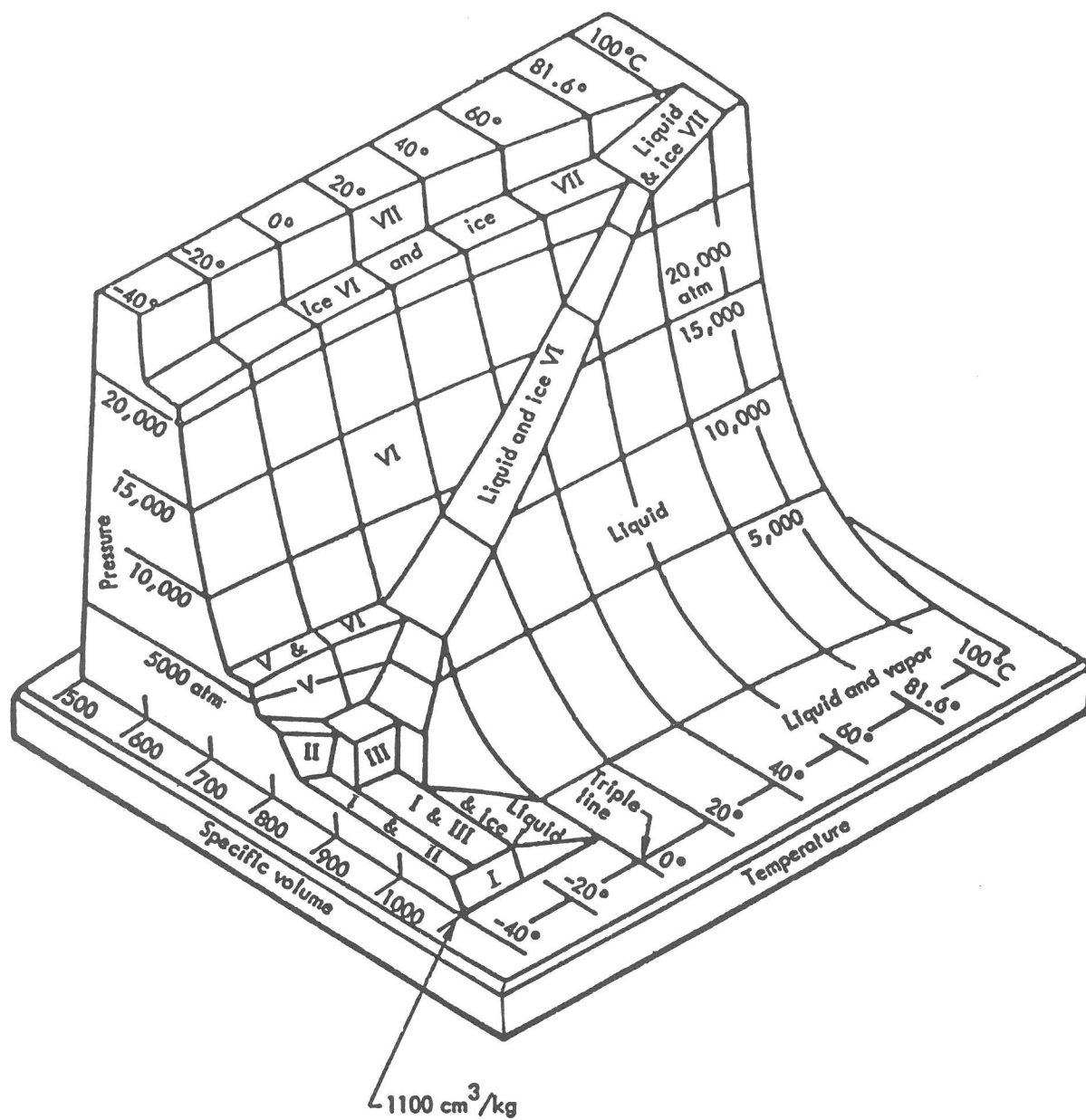


Fig. I.2. :  
Diagramme d'état de  $H_2O$ .

Le groupe des Hautes Pressions du Laboratoire de Chimie du Solide met en oeuvre depuis plus de vingt ans le paramètre pression avec trois axes privilégiés de recherche :

- la synthèse de nouveaux matériaux (ex : oxydes renfermant un degré d'oxydation inusuel des éléments de transition [3]),
- le comportement physique des matériaux (ex : évolution de la conductivité électrique [4]),
- la mise en forme des matériaux [5].

Les équipements utilisés dans le domaine de l'état solide sont essentiellement des presses de type "belt", dont la géométrie particulièrement compacte ne permet la caractérisation du matériau traité qu'après la fin du cycle de pression et ce fonctionnement "en aveugle" empêche en particulier l'observation des transitions réversibles.

Dans le but de compléter les potentialités et les techniques de hautes pressions utilisables dans le Groupe, il a été décidé de le doter d'un équipement de caractérisation "in situ" des matériaux, permettant dans une première phase l'étude de l'évolution de la structure sous l'influence de la pression et à plus long terme d'autres types de caractérisations, comme nous l'avons signalé précédemment.

La première partie de ce mémoire porte précisément sur la conception et la mise au point d'un appareillage de diffraction des rayons X en vue du suivi de l'évolution de la structure des matériaux sous l'effet de la pression et son application à l'étude d'un cas particulier : la structure des oxydes doubles  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  (Ln = ion des Lanthanides).

Alors qu'il est relativement facile, d'étudier à l'aide des appareillages conventionnels, l'influence de la température sur la structure des matériaux, il est en revanche beaucoup moins aisé de faire intervenir la pression. L'utilisation de ce dernier paramètre implique d'abord d'être capable de générer des pressions relativement élevées et ensuite de pouvoir introduire au sein de l'échantillon un rayonnement électromagnétique approprié et de récupérer l'information résultant de l'interaction de ce dernier avec la matière constituant l'échantillon.

Les appareillages capables d'engendrer des pressions élevées n'ont pu être réalisés avant le début de ce siècle, car on ne disposait pas de matériaux présentant des propriétés mécaniques capables de transmettre de fortes contraintes à l'échantillon. Ce n'est que depuis l'avènement des aciers à haute résistance mécanique, du carbure de tungstène et du diamant de synthèse, que les presses ont pu être réalisées permettant d'exercer sur des solides des pressions aussi élevées que 10 GPa (soit 100 kbar). Le premier dispositif utilisé a été appelé "enclumes de Bridgman" et comportait deux enclumes opposées en carbure de tungstène [1]. L'amélioration ou des variantes de ce premier dispositif, utilisant des enclumes de carbure de tungstène mieux guidées (supported Bridgman anvil) ou des enclumes en carbure de tungstène dont les extrémités sont constituées par des diamants frittés, ont permis d'atteindre 35 GPa (350 kbar). Enfin, grâce à la presse (ou cellule) à enclumes de diamant, développée depuis une trentaine d'années, des pressions statiques de plusieurs centaines de GPa (plusieurs MPa) peuvent être actuellement générées. Des pressions de l'ordre de 10 GPa peuvent également être obtenues dans des dispositifs de type "belt" ou "girdle", ainsi que dans des presses dites à sphères éclatées (split-spheres) ou des systèmes multi-enclumes (par exemple enclumes cubiques ou hexaédriques ou comportant des enclumes glissantes).

La presse la mieux adaptée à l'étude de l'évolution en fonction de la pression de la structure et des propriétés des matériaux est la cellule à enclumes de diamant. Elle permet d'atteindre des pressions très élevées, et en raison de la transparence, ou du moins de la faible absorption, de la plupart des rayonnements électromagnétiques par les diamants constituant les enclumes, elle permet de réaliser non seulement des études structurales, mais aussi de nombreuses autres caractérisations : absorption infra-rouge, diffusion Raman, diffusion Brillouin, spectroscopie de RMN, Mössbauer, mesure de conductivité, etc. [2]. Elle conduit de surcroît à une évaluation relativement aisée et précise des conditions de pression auxquelles est soumis l'échantillon.



## ***CHAPITRE I***

### ***RAPPELS SUR LE PARAMETRE THERMODYNAMIQUE PRESSION ET SON INFLUENCE SUR L'ÉTAT ET LA STRUCTURE CRISTALLINE DES MATERIAUX***

## *1.1. Le paramètre thermodynamique pression*

### *1.1.1. Définition thermodynamique de la pression*

La combinaison du premier et du deuxième principe de la thermodynamique exprimés sous leur forme différentielle, conduit à l'identité suivante :

$$dU = TdS - PdV, \quad (1)$$

où  $dU$ ,  $dS$  et  $dV$  représentent respectivement une variation infinitésimale de l'énergie interne, de l'entropie et du volume d'un système,  $T$  et  $P$  la température et la pression.

A partir de l'expression sous leur forme différentielle des fonctions enthalpie ( $H = U + PV$ ), enthalpie libre ( $G = H - TS$ ) et énergie libre ( $F = U - TS$ ), et après combinaison avec (1), on obtient les relations suivantes :

$$dH = TdS + VdP \quad (2)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (3)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (4)$$

A partir des relations (1) et (4), on peut écrire l'expression suivante :

$$P = -(\partial U / \partial V)_S = -(\partial F / \partial V)_T \quad (5)$$

De la même façon, on peut définir  $T$  à partir des relations (1) et (2) :

$$T = (\partial U / \partial S)_V = (\partial H / \partial S)_P \quad (6)$$

et le volume  $V$  à partir des relations (2) et (3) :

$$V = (\partial H / \partial P)_S = (\partial G / \partial P)_T \quad (7)$$



### *1.1.2. Définition physique de la pression ; unités de pression*

Du point de vue physique, la pression qui s'exerce sur un solide correspond à la densité superficielle de force :

$$\vec{P} = \vec{F}/S$$

A partir de cette définition, on peut remarquer qu'à condition de diminuer suffisamment la surface, on peut engendrer des pressions très élevées en mettant en jeu des forces relativement faibles. Par ailleurs, les plus fortes pressions que l'on peut obtenir à l'aide d'une presse dépendent des performances mécaniques des matériaux constituant les enclumes.

L'unité de pression dans le Système International (S.I.) est le Pascal (Pa) ou Newton par m<sup>2</sup>. Cette unité étant trop petite, surtout dans le domaine des hautes pressions, on emploie ses multiples :

- le Mégapascal (MPa), qui est égal à 10<sup>6</sup> Pa,
- le Gigapascal (GPa), qui est égal à 10<sup>9</sup> Pa.

Les relations entre le Pascal et ses multiples avec l'unité plus usuelle du système CGS, le bar, sont les suivantes :

- 1 Pa = 10<sup>-5</sup> bar,
- 1 MPa = 10 bar,
- 1 GPa = 10<sup>4</sup> bar = 10 kbar,
- 100 GPa = 1 Mbar.

Dans tout le texte qui suit, conformément aux recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.), nous avons exprimé les pressions soit en MPa, soit en GPa.

### *1.2. Définition de la compressibilité et du module de compression isotherme d'un solide*

La **compressibilité** d'un solide mesure son aptitude à diminuer de volume sous l'effet de la pression. A une température  $T$  donnée, la **compressibilité isotherme**  $K_{VT}$  est définie par la relation suivante :

$$K_{VT} = - \frac{1}{V} (\partial V / \partial P)_T \quad (8),$$

ou en tenant compte de (7) :

$$K_{VT} = - \frac{1}{V} (\partial^2 G / \partial P^2)_T \quad (9).$$

Le **module de compression** isotherme  $B_0$  est le plus couramment employé et correspond à l'inverse de la compressibilité :

$$B_0 = \frac{1}{K_{VT}} = -V (\partial P / \partial V)_T \quad (10)$$

La compressibilité isotherme est le plus souvent déterminée à partir de la variation de volume sous l'effet de la pression de la maille élémentaire du solide considéré. Pour la plupart des solides anisotropes, la contraction de la maille élémentaire est différente selon les axes cristallographiques et on définit alors les **compressibilités linéaires** isothermes qui, pour le paramètre  $a$  par exemple, s'exprime sous la forme :

$$K_{aT} = - \frac{1}{a} (\partial a / \partial P)_T \quad (11)$$

### *1.3. Equation d'état d'un solide*

L'**équation d'état** d'un solide est une relation qui relie entre elles les trois variables thermodynamiques  $P$ ,  $V$  et  $T$  :  $f(P, V, T) = 0$ . En pratique, elle représente la relation entre le volume et la pression appliquée à un solide à une température donnée et elle porte alors le nom d'**équation d'état isotherme**.

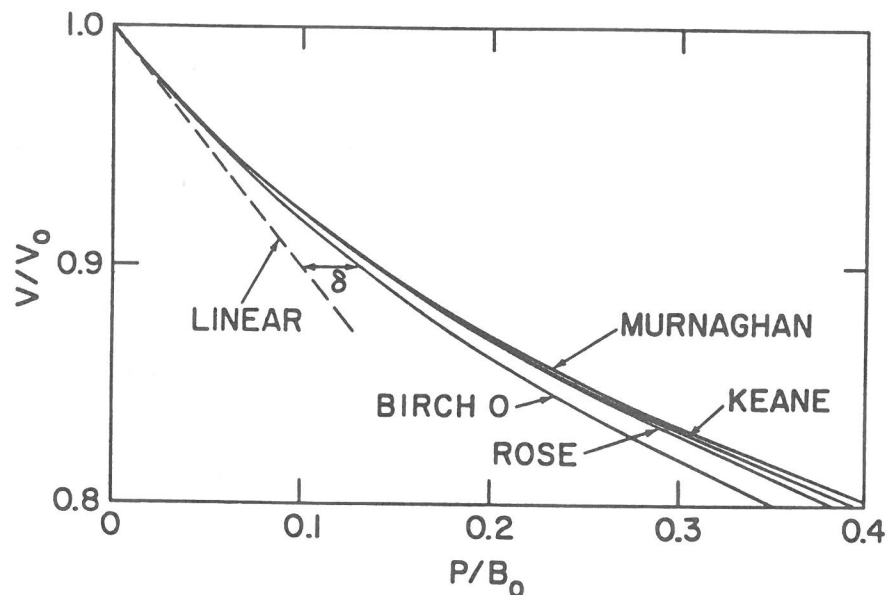
La théorie montre qu'on arrive à l'expression :

$$P = -B_0 \ln (V/V_0) , \quad (12)$$

où  $V_0$  et  $B_0$  correspondent au volume et au module de compressibilité isotherme à pression nulle.

Pour de faibles pressions  $P \leq 0,02 B_0$ , il a été montré qu'il y a linéarité entre le volume et la pression.

Pour des pressions plus élevées, la variation observée s'écarte de plus en plus de la linéarité. De nombreuses équations ont été proposées, qui sont obtenues à partir de modèles simplifiés et ajustés aux résultats expérimentaux [6]. La figure I.3 représente l'évolution du rapport  $V/V_0$  en fonction de  $P/B_0$  pour quelques-unes de ces équations.



**Fig. I.3 :**

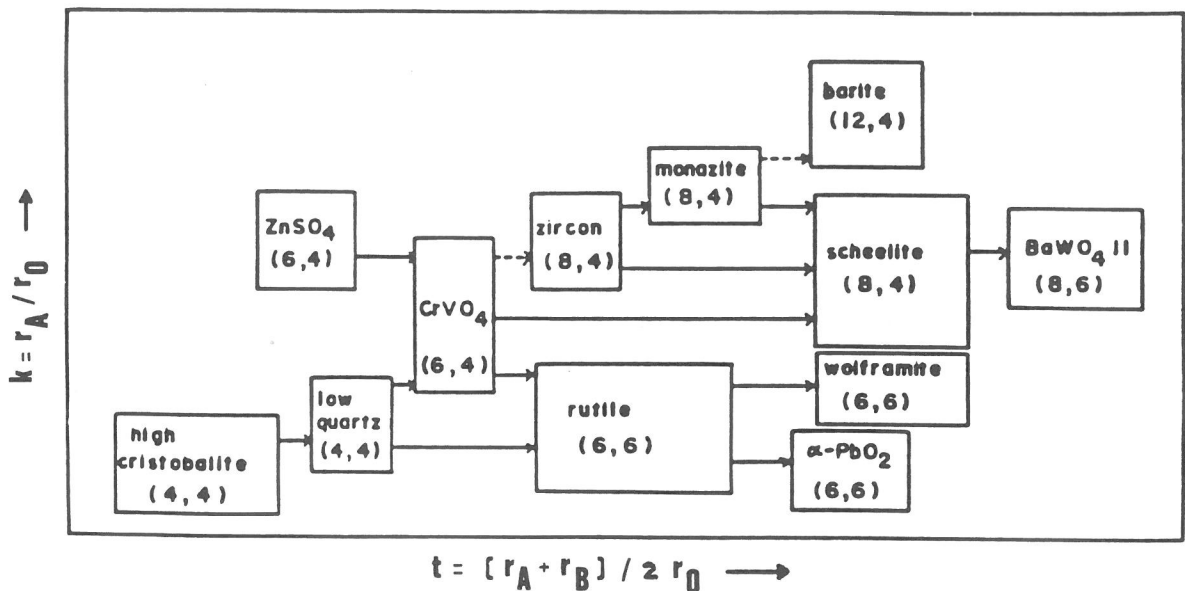
Evolution du rapport  $V/V_0$  en fonction de  $P/B_0$  pour quelques équations d'état proposées. Selon réf. [6].

#### *1.4. Influence de la pression sur un solide*

Conformément au principe de Le Chatelier, l'application de la pression sur un solide induit une diminution de son volume, qui se traduit au niveau microscopique par une contraction de la maille élémentaire et par conséquent des paramètres cristallins. La variation globale de volume résulte essentiellement de la diminution de volume des atomes eux-mêmes, qui dépend de leurs compressibilités propres, et éventuellement de

l'accroissement du taux de remplissage de l'espace, qui découle d'une augmentation de la coordinence [7].

Aussi bien dans le cas des éléments que pour des composés de formule générale  $AX_2$ ,  $ABX_3$ ,  $ABX_4$  ou  $A_2BX_4$  etc., des filiations structurales ont été mises en évidence, qui permettent de prévoir le type de structure susceptible de se former à pression croissante. Les diverses structures intermédiaires entre les composés  $AX_2$  et  $A_2BX_4$  correspondent le plus souvent à un accroissement de la coordinence des cations A et/ou B [8]. La figure I.4 représente l'évolution sous l'effet de la pression des composés  $ABX_4$  en fonction des facteurs k et t, qui tiennent compte des rayons ioniques  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$ , selon réf. [8].



**Fig. I.4 :**

Diagramme montrant la filiation structurale sous l'effet de la pression dans les structures  $ABO_4$ . Les nombres entre parenthèses correspondent à la coordinence des ions A et B respectivement. Les flèches horizontales symbolisent l'influence de la pression. Selon réf. [8].

La technique de diffraction des rayons X est parfaitement appropriée à l'étude de l'influence de la pression sur la structure des matériaux, car elle permet de suivre l'évolution, au niveau des paramètres cristallins, de la compressibilité de cette structure et de mettre en évidence les transitions de phases qui y sont induites, avec ou sans changement de volume. Ces deux données traduisent respectivement, dans le diagramme d'état précédemment évoqué, la "courbure" des surfaces caractéristiques de chacune des formes cristallines du matériau et les discontinuités du volume.

Les variations relatives de volume observées peuvent atteindre 50 % pour des pressions inférieures à 100 GPa, ce qui implique une diminution des distances interatomiques de 20 % environ. Il n'est donc pas étonnant de constater que des modifications profondes sont induites au niveau de la structure des bandes d'énergie des électrons d'un solide sous l'influence de la pression : transition graphite-diamant, transition semiconducteur-métal par fermeture du "gap" d'énergie, transition isolant-métal de l'iode, métallisation de l'hydrogène,... [2].

## **CHAPITRE II**

**GENERALITES SUR LA CELLULE A ENCLUMES DE  
DIAMANT ET L'UTILISATION DE LA TECHNIQUE DE  
DIFFRACTION DES RAYONS X "IN SITU" SOUS TRES  
HAUTES PRESSIONS**



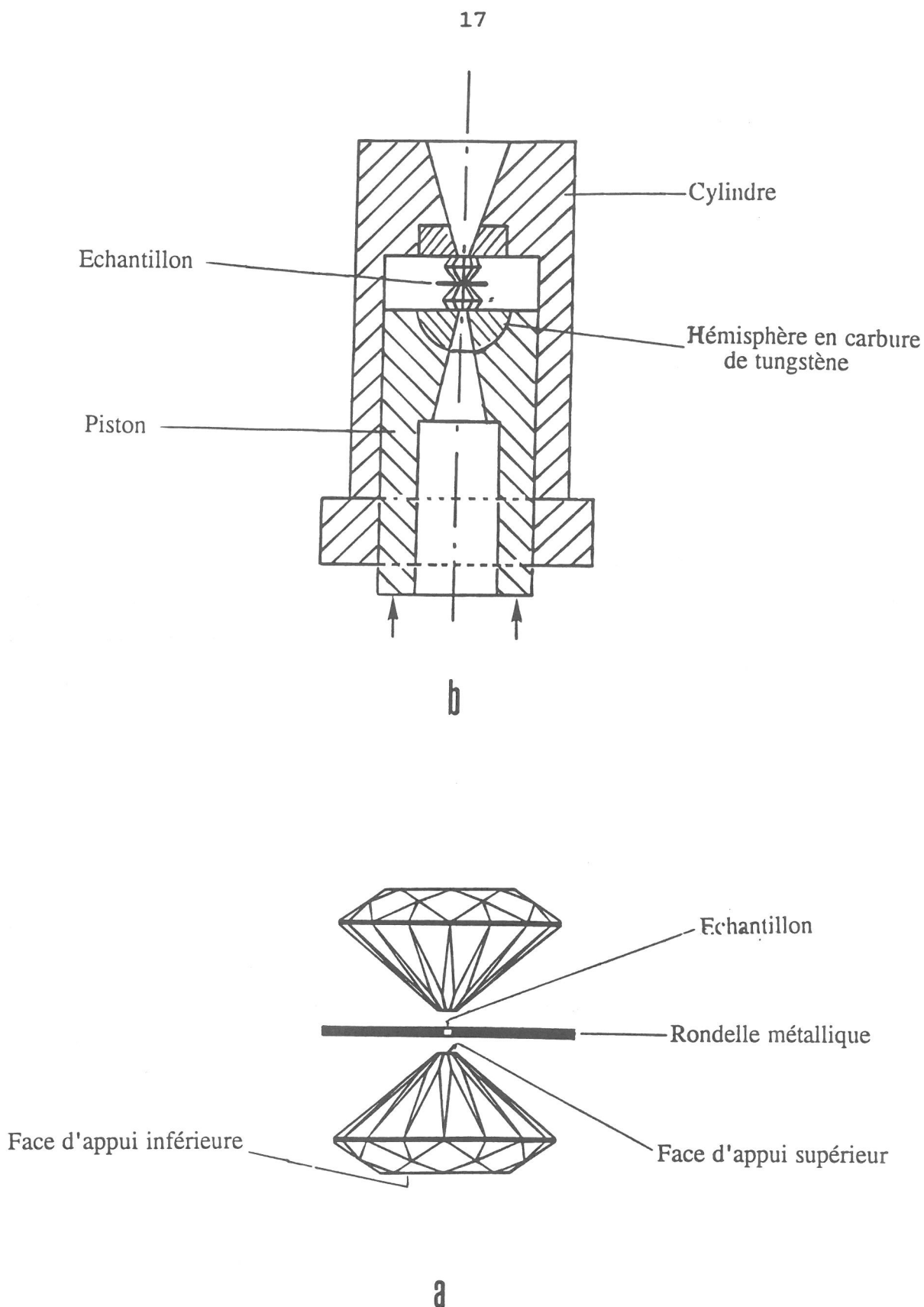
## ***II.1. La cellule à enclumes de diamant***

### ***II.1.1. Description***

Les premières cellules à enclumes de diamant ont été réalisées par Jamieson *et al.* [9] d'une part, et par Weir *et al.* [10] d'autre part en 1959 et de nombreux auteurs ont ensuite amélioré ou adapté ces premiers dispositifs pour des utilisations particulières [11-15]. Il existe à l'heure actuelle plusieurs types de cellule : type NBS (National Bureau of Standards) [15], type Basset [18], type Mao-Bell [17], type Syassen-Holzapfel [18], Merrill-Basset [19], etc.

La cellule à enclumes de diamant est un dispositif à deux enclumes opposées constituées par deux diamants monocristallins sans défaut, pesant environ 0,3 carat (20 mg) et spécialement taillés. La pointe de chaque diamant est arasée et polie de manière à former une surface d'appui d'environ 0,3 mm<sup>2</sup>. La face arrière des diamants a une surface voisine de 5 mm<sup>2</sup> et repose sur un support en carbure de tungstène lui-même monté sur des pièces en acier très dur. L'un de ces diamants est fixé sur le corps de la cellule et l'autre serti sur un piston mobile sur lequel est appliqué une force de 1000 à 1500 daN. La figure I.5 représente la partie essentielle d'une cellule à enclumes de diamant de type Mao et Bell [17]. La force est engendrée en tournant une tête de vis, elle est transmise au piston par des bras de levier (rapport d'amplification  $\approx 2$ ).

Dans les cellules permettant d'atteindre des pressions supérieures à 100 GPa, les diamants utilisés ont des dimensions inférieures à celles reportées ci-dessus (surface d'appui supérieure de  $\approx 2 \cdot 10^{-3}$  mm<sup>2</sup>, c'est-à-dire 50  $\mu$ m de diamètre).



**Fig. I.5. :**

Schéma d'une cellule à enclumes de diamant : (a) vue rapprochée des enclumes, (b) cellule. Le système permettant d'engendrer la force appliquée n'est pas représenté.

### *II.1.2. Réglage du parallélisme des diamants*

La durée de vie des diamants dépend de leur alignement et de leur parallélisme ; un mauvais réglage peut donc entraîner leur rupture. Ce réglage implique un usinage spécial des pièces de support en carbure de tungstène. Il s'effectue à l'aide de vis qui permettent la translation et/ou la rotation des diamants. Cette opération est effectuée sous un microscope à faible grossissement ou une loupe binoculaire et consiste, après avoir mis les diamants en contact, à régler leur alignement puis leur parallélisme en se basant sur la disparition des franges d'interférence (ou franges de coin d'air), qui résultent d'une différence de chemin optique. Le réglage peut être ensuite affiné à l'aide d'une substance telle que le soufre ou l'iodure d'argent, qui subissent à pression relativement basse des transitions produisant un changement de couleur. Le parallélisme des diamants est optimal lorsqu'on observe que la tache dont la couleur correspond à la variété de plus haute pression est concentrique à celle relative au matériau de départ. Une telle procédure est nécessaire si on veut atteindre de très hautes pressions.

### *II.1.3. Joint d'étanchéité*

Le joint d'étanchéité a un triple rôle :

- il permet de maintenir l'échantillon entre les diamants,
- il sert de joint d'étanchéité pour le liquide transmetteur de pression,
- il sert de séparateur entre les deux diamants, qui ne doivent pas se toucher (risque de rupture).

Le joint d'étanchéité est constitué par une plaque métallique (acier inoxydable, Inconel, etc.) de 200 micromètres d'épaisseur. Initialement, ces joints sont préempreintés avec les deux diamants de manière à diminuer son épaisseur jusqu'à 50 micromètres environ. Un trou de 200 micromètres de diamètre est ensuite percé au centre de l'empreinte (électro-érosion ou perceuse miniature, etc.).

### II.1.4. Mesure de la pression

Le problème majeur de la cellule à enclumes de diamant a été pendant longtemps la mesure de la pression.

Des étalons internes tels que NaCl, CsCl ou Ag, dont la variation des paramètres cristallins en fonction de la pression est parfaitement connue ont été utilisés. Cependant, les raies de diffraction du marqueur peuvent se superposer à celles de l'échantillon à étudier. Face à cet inconvénient, une autre méthode de mesure de la pression "in situ", basée sur la fluorescence du rubis, a été mise au point [20].

Le rubis est un cristal d'alumine  $\alpha$  dopé par des ions  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\approx 0,5 \%$ ) qui sont soumis à un champ cristallin plus important que dans l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Lorsqu'on excite les ions  $\text{Cr}^{3+}$  par un rayonnement approprié, ceux-ci émettent un spectre de fluorescence constitué de deux raies désignées par  $R_1$  et  $R_2$  dont les longueurs d'onde correspondent respectivement à 6942 Å et 6927 Å à la pression atmosphérique. Sous l'effet de la pression, les niveaux d'énergie concernés se rapprochent sensiblement et les longueurs d'onde caractéristiques des raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$ , tendent par conséquent à augmenter ( $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ ). La relation qui existe entre le décalage en longueur d'onde  $\Delta\lambda$  de la raie  $R_1$  a été déterminée avec précision par plusieurs auteurs et l'expression la plus couramment admise correspond à :

$$P \text{ (GPa)} = 380,8 \left[ (\Delta\lambda(\text{\AA})/6942 + 1)^5 - 1 \right] \quad [21]$$

Elle est valable jusqu'à une pression au moins égale à 100 GPa. Du fait de l'intensité importante de cette émission, un simple éclat de rubis de 10 micromètres de côté, placé dans la cellule avec l'échantillon, est suffisant pour produire un spectre suffisamment intense pour être analysé à l'aide d'un spectromètre de bonne qualité.

Cette technique de mesure de la pression présente plusieurs avantages. Elle est rapide, fiable et ne nécessite qu'une faible quantité d'étalon interne, dont la présence ne perturbe pas le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon. Les inconvénients sont les suivants :

- le spectre est constitué de deux raies assez larges qui ont tendance à s'élargir et se superposer à haute pression,
- à une pression donnée la longueur d'onde de la raie  $R_1$  augmente sensiblement avec la température.

### *II.1.5. Fluide transmetteur de pression*

La cellule à enclumes de diamant comportant seulement deux enclumes opposées est un dispositif à pression uniaxiale, qui engendre des gradients de pression dans l'échantillon. Dans le but d'obtenir des conditions isostatiques ou de pression uniforme dans toutes les directions, l'échantillon et le rubis sont immergés dans un fluide transmetteur de pression.

Des fluides, composés de liquides organiques ou de gaz neutres légers ont été étudiés par de nombreux auteurs. Des gaz tels que l'hélium ou l'hydrogène présentent des limites d'isostaticité très élevées ( $> 60$  GPa) mais sont relativement difficiles d'emploi [22-23]. Les meilleurs liquides ont des limites d'utilisation de l'ordre de 20 GPa et correspondent à des mélanges eau : méthanol : éthanol en proportions volumiques 16 : 3 : 1 [24] et méthanol : éthanol en proportions volumiques 4 : 1 [25].

## *II.2. Diffraction des rayons X en dispersion d'énergie*

La diffraction des rayons X par un cristal correspond à un phénomène d'interférences cohérentes entre les rayonnements diffusés par une succession de plans réticulaires espacés entre eux par une distance  $d$  et formant un angle  $2\theta$  avec le rayonnement incident de longueur d'onde  $\lambda$ . Le phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda, \text{ soit } 2d\sin\theta = \lambda \text{ au premier ordre } (n = 1).$$

Pour déterminer les valeurs de  $d$ , l'expérimentateur doit fixer l'une des deux variables  $\theta$  ou  $\lambda$  et faire varier la seconde de manière continue, jusqu'à ce que la relation de Bragg soit satisfaite.

La méthode de loin la plus classique consiste à analyser le spectre en fixant la valeur de la longueur d'onde  $\lambda$  et en faisant varier l'angle  $\theta$  dans un domaine angulaire aussi large que possible de manière à intercepter un nombre suffisant de raies de diffraction. En langage anglo-saxon, cette méthode est appelée : "*angular dispersive X-ray diffraction*" (abr. A.D.X.R.D.). Elle nécessite l'utilisation d'un rayonnement monochromatique (doublet  $K_\alpha$  ou mieux raie  $K_{\alpha 1}$  d'une anticathode appropriée) et une géométrie du

diffractomètre telle que l'on puisse observer l'échantillon sous un angle  $2\theta$  aussi large que possible.

La seconde méthode, beaucoup moins connue, consiste à fixer la valeur de l'angle de diffraction  $\theta$  (ou  $2\theta$ ) et à utiliser un rayonnement incident polychromatique. Sous l'angle d'observation  $2\theta$ , l'expérimentateur détermine les valeurs de l'énergie pour lesquelles la condition de Bragg est vérifiée. En langage anglo-saxon, cette méthode est appelée : "*energy dispersive X-ray diffraction*" (abr. E.D.X.R.D.). Elle a été proposée par W. Griessen et G.C. Gordon en 1968 [26] et appliquée dans le cas de l'utilisation de détecteurs à semi-conducteur (silicium et germanium intrinsèques ou dopés au lithium), qui permettent la discrimination en énergie du spectre diffracté [27].

A partir des deux relations :

$$E = h\nu \text{ et } \nu = c/\lambda ,$$

la relation de Bragg peut être réécrite sous la forme :

$$2d \sin\theta = hc/E,$$

où le produit  $hc$ , exprimé avec les unités habituelles utilisées en diffractométrie, est égal à 12,399 keV.Å. Cette expression montre que sous un angle de diffraction  $\theta$  donné, chaque valeur de  $d$  est associée à une valeur de l'énergie, telle que :

$$d.E = hc/2\sin\theta = \text{constante}.$$

Les deux méthodes décrites conduisent naturellement aux mêmes valeurs de  $d$  et la figure I.6 traduit graphiquement la relation qui les lie. Dans cette figure, est tracée, pour des valeurs arbitraires de  $d$  (8, 2, 1 et 0,5 Å), l'évolution de  $E$  en fonction de  $2\theta$ , qui est de la forme :

$$E = hc/(2d.\sin\theta).$$

L'exploration du spectre par la méthode de la dispersion angulaire revient à fixer la longueur d'onde, i.e. l'énergie, et à faire varier l'angle  $2\theta$  en se déplaçant parallèlement à l'axe des abscisses (Fig. I.6). On observe une raie de diffraction chaque fois que l'on intercepte une des valeurs de  $d$  (trait horizontal discontinu). Un changement de longueur d'onde revient à se déplacer parallèlement à la direction précédente et le spectre obtenu est alors dilaté ou contracté, selon que l'énergie associée à cette nouvelle longueur d'onde est plus faible ou plus élevée que la première.

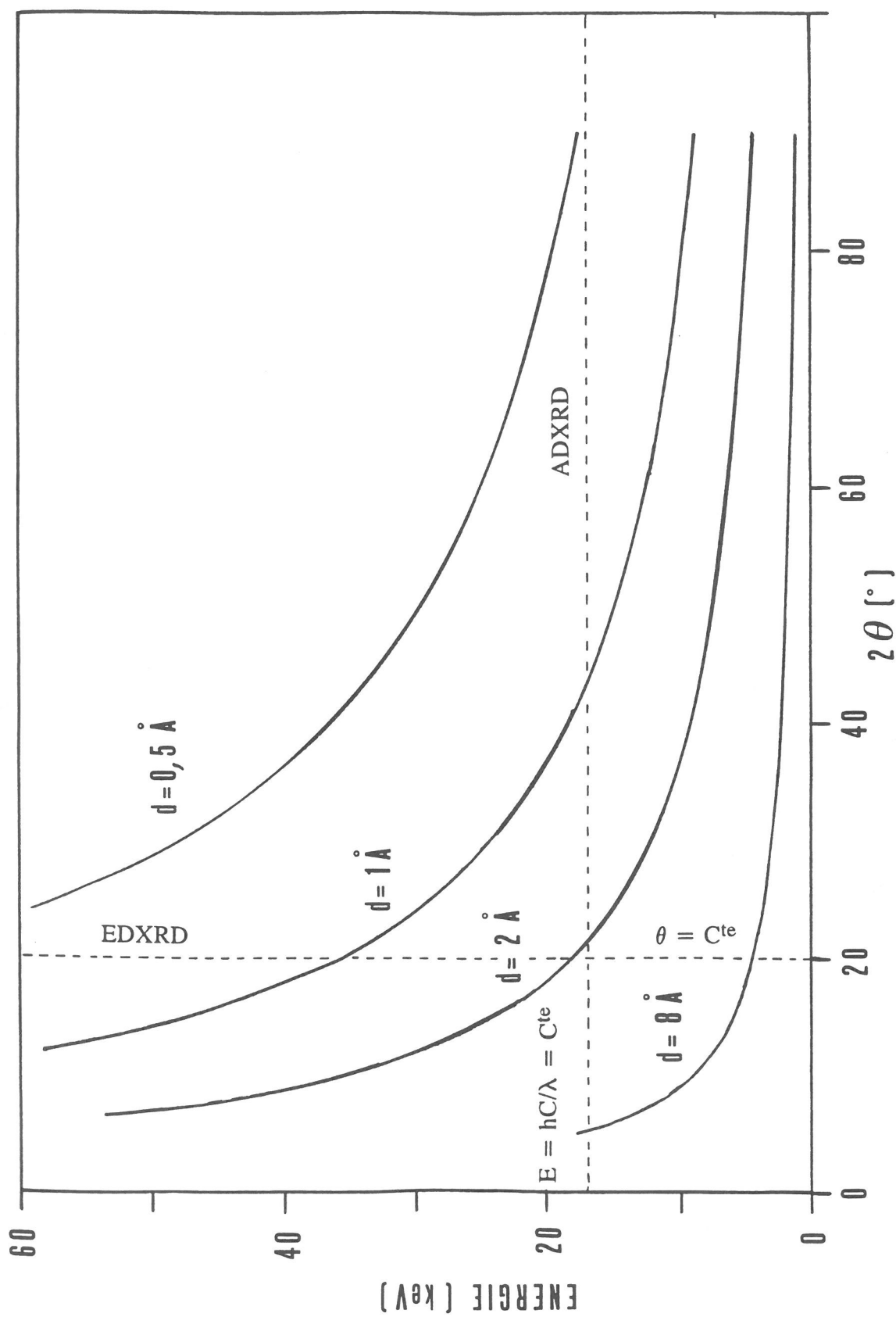


Fig. I.6. :  
 Comparaison des techniques de spectrométrie par dispersion angulaire (ADXRD) et par  
 dispersion d'énergie (EDXRD).

Dans le cas de la méthode par dispersion de l'énergie, on utilise un angle  $2\theta$  constant et si on fait varier  $E$ , on se déplace parallèlement à l'axe des ordonnées (trait vertical discontinu). Une raie de diffraction est observée chaque fois que l'on intercepte une des valeurs de  $d$  et un changement de l'angle de diffraction  $2\theta$  se traduit par une dilatation ou une compression du spectre.

La figure I.6 montre en particulier que dans la plage d'énergie fournie par un tube de rayons X fonctionnant sous une tension d'accélération de 60 kV ( $0 < E < 60$  keV), et pour un angle  $2\theta = 20^\circ$ , on observe par la méthode de la dispersion en énergie un nombre de raies de diffraction équivalente à celui d'un spectre obtenu en dispersion angulaire pour  $0 < 2\theta < 80^\circ$  et pour une longueur d'onde correspondant à une énergie de 17 keV, soit 0,7 Å. La méthode par dispersion d'énergie s'impose par conséquent chaque fois que l'angle sous lequel on peut observer le spectre est faible ( $\theta < 15^\circ$ ).

Dans le cas d'une cellule à enclumes de diamant, ces dernières reposent sur des supports en carbure de tungstène (Fig. I.5). La surface de contact entre le support et le diamant doit être suffisamment importante pour éviter la rupture des enclumes sous très haute pression ( $P \geq 50$  GPa) et permettre une utilisation prolongée de la cellule. Généralement, l'angle maximal disponible qui offre une bonne assise des diamants est inférieur à  $40^\circ$ , ce qui implique que l'angle  $\theta$  ne puisse excéder  $10^\circ$ . C'est pourquoi, la méthode de diffraction des rayons X en dispersion d'énergie est tout à fait adaptée à ce type de cellules. Elle nécessite l'utilisation :

- d'un rayonnement incident polychromatique ( $\approx 1 < E < 60$  keV),
- d'une fente conique permettant de sélectionner une valeur de l'angle de diffraction,
- d'un détecteur à semi-conducteur.

Tous ces éléments seront décrits en détail au chapitre suivant.

Le principal désavantage d'un tel équipement est lié au faible pouvoir de résolution du détecteur à semi-conducteur  $\Delta E \approx 0,18$  keV à 6,2 keV et  $\Delta E \approx 0,5$  keV à 122 keV. En revanche, un tel dispositif permet de diminuer considérablement le temps d'exposition par rapport à un détecteur conventionnel, en raison de sa sensibilité (seuil de détection = 2,96 eV) et du fait qu'il peut acquérir simultanément l'ensemble des données du spectre.

Un autre inconvénient, qui parfois peut se transformer en avantage, est que le rayonnement polychromatique utilisé produit la fluorescence X des éléments entrant dans la



composition de l'échantillon, dont les raies se superposent à celles du spectre de diffraction. Les raies de fluorescence X peuvent servir de raies de référence pour l'étalonnage en énergie du spectromètre. L'enregistrement du spectre sous deux angles différents permet de séparer sans ambiguïté les raies de diffraction qui varient avec l'angle, de celles de fluorescence dont la position en énergie est indépendante de l'angle  $\theta$ .

### ***CHAPITRE III***

***MISE AU POINT D'UN EQUIPEMENT PERMETTANT  
L'ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X "IN  
SITU" DE L'EVOLUTION DE LA STRUCTURE DES  
MATERIAUX SOUS L'EFFET DE LA PRESSION***

Le schéma général de l'équipement que nous avons réalisé en vue de l'étude par diffraction des rayons X "in situ" de l'influence de la pression sur la structure des matériaux est donné à la figure I.7. Il correspond dans son principe à des montages déjà décrits dans la littérature, en particulier par W.B. Holzapfel [28-33].

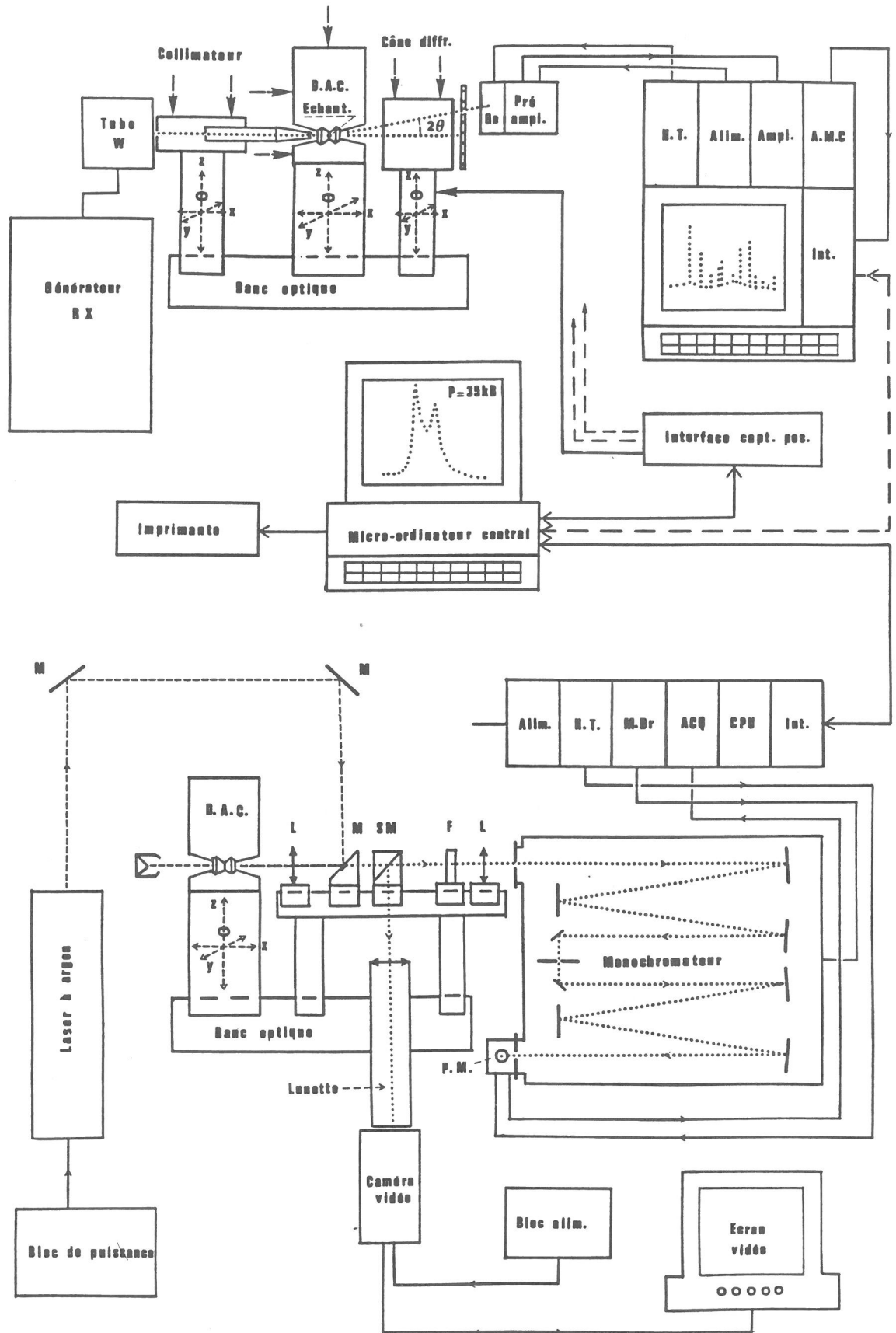
Il comporte les éléments suivants :

- une cellule à enclumes de diamant,
- un diffractomètre permettant l'analyse du spectre par la méthode de dispersion en énergie,
- un montage de mesure de la pression "in situ", basée sur le spectre de fluorescence du rubis.

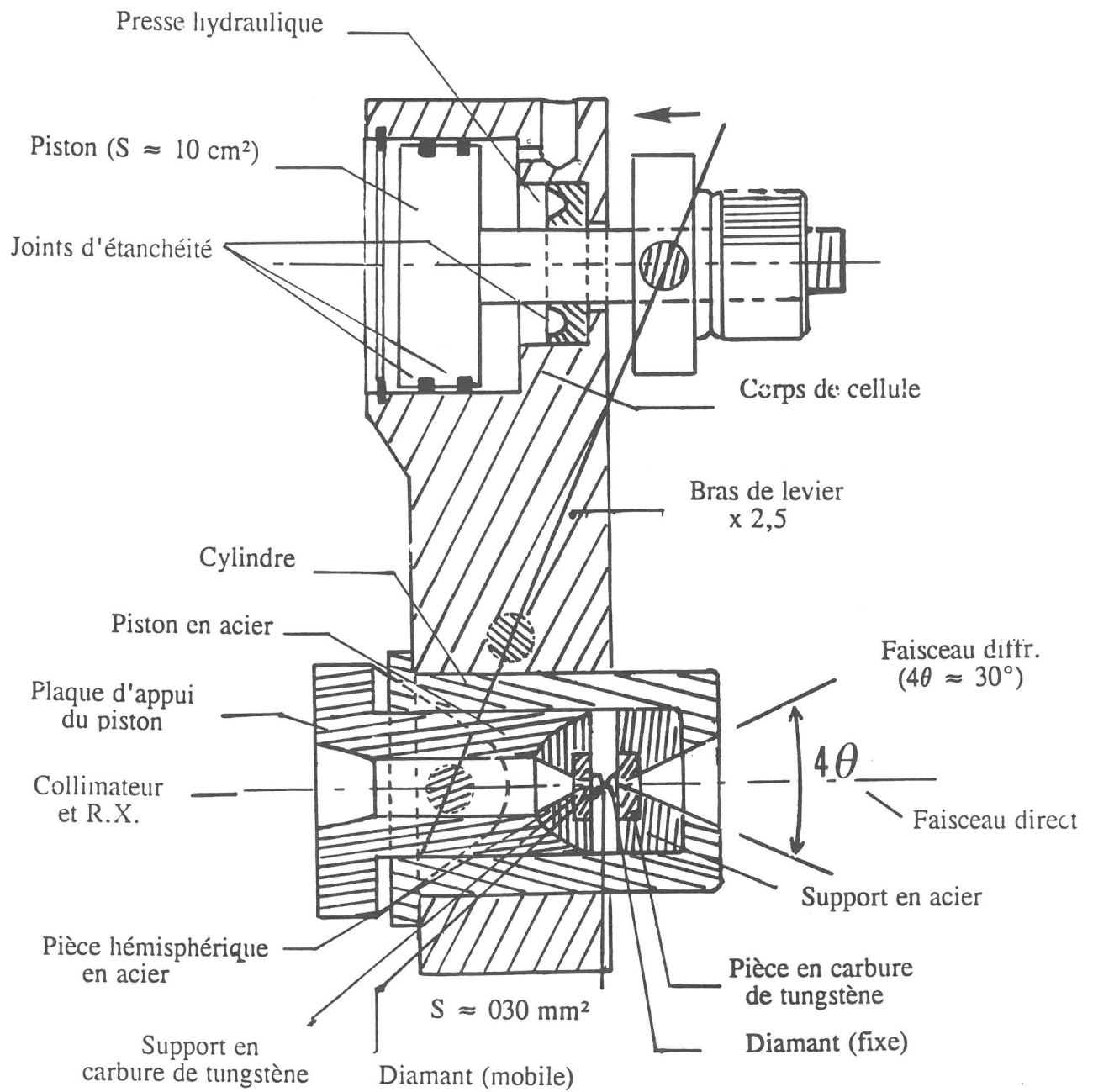
### *III.1. Cellule à enclumes de diamant*

La cellule à enclumes de diamant que nous utilisons est représentée à la figure I.8. Elle a été conçue par le Professeur D.M. Adams de l'Université de Leicester et réalisée en tenant compte de nos demandes spécifiques par la société Diacell Products. Elle peut atteindre au maximum 50 GPa.

Les diamants constituant les deux enclumes sont de qualité IIA à faible biréfringence et pèsent environ 0,3 carat. Ils sont taillés en version dite "standard" à 26 facettes, leurs surfaces d'appui supérieure et inférieure (Cf. Fig. I.5a) sont respectivement voisines de 0,3 et de 4,2 mm<sup>2</sup> et en forme d'octogone régulier. Ils sont fixés sur leur support par une résine organique. Le premier diamant (fixe) est monté sur une plaque en carbure de tungstène reposant elle-même sur une pièce en acier à haute résistance mécanique, et peut être translaté dans un plan parallèle à sa base à l'aide de quatre vis de réglage latérales (translation et butée). Le second diamant (mobile), lui aussi monté sur une plaque en carbure de tungstène qui est elle-même fixée sur la surface plane d'un bloc hémisphérique en acier, peut osciller sur son support sous l'action de trois vis de réglage axiales. L'action conjuguée sur les vis de réglage des deux diamants permet d'ajuster leur alignement et leur parallélisme, selon la procédure générale déjà décrite. (Cf. paragraphe II.1.2.).



**Fig. I.7. :**  
Schéma général de l'équipement de diffraction des rayons X *in situ* appliqué à l'étude des matériaux sous pression.



**Fig. I.8. :**

Schéma de la cellule à enclumes de diamant.

Afin de laisser passer les faisceaux de rayons X direct et diffracté, les parties métalliques supportant le premier diamant sont percées d'un orifice conique, dont l'angle au sommet est égal à  $30^\circ$  (le sommet du cône coïncide avec le centre de l'échantillon). Pour la même raison, les pièces supportant le second diamant comportent elles aussi un orifice conique (Fig. I.8). Le piston coulissant dans le cylindre sous l'action de la force transmise à la plaque d'appui comporte un orifice cylindrique axial qui permet le passage du collimateur. En position de diffraction, la pointe effilée du collimateur se trouve à quelques millimètres de la face d'appui arrière du second diamant.

Le diamant mobile vient comprimer l'échantillon contre le diamant fixe sous l'action de la force transmise par les bras de levier (rapport d'amplification  $\approx 2,5$ ). Cette force est engendrée par une petite presse hydraulique usinée dans la paroi de la partie supérieure du corps de cellule. Une petite pompe à main permet d'injecter du fluide hydraulique dans la presse à l'aide d'un tuyau flexible. Le rapport entre la pression du fluide et la pression engendrée à la pointe du diamant mobile est de l'ordre de  $1/8000$ .

### *III.2. Diffractomètre*

Le diffractomètre utilisé comporte :

- une source de rayons X (générateur et tube),
- un banc optique,
- un collimateur télescopique,
- un support de cellule,
- un cône de diffraction interchangeable et à largeur de fente variable,
- un ensemble de capteurs de position,
- un détecteur à semi-conducteur et son électronique associée,
- un système d'acquisition et de traitement des données expérimentales.

#### *III.2.1. Source de rayons X*

La radiation polychromatique utilisée correspond au rayonnement blanc d'un tube à anode en tungstène fonctionnant sous une tension maximale de 50 kV. Dans le continuum d'énergie exploitable (0-50 keV), les raies de fluorescence  $K_{\alpha 1}$  (59,32 keV),  $K_{\alpha 2}$  (57,98 keV) et  $K_{\beta 1-3}$  ( $\approx 67$  keV) ne sont pas excitées.

### *III.2.2. Banc optique*

Les éléments essentiels du diffractomètre sont fixés sur les supports possédant plusieurs degrés de liberté et pouvant être déplacés les uns par rapport aux autres le long d'une glissière profilée en acier rectifié, fixée sur une table de grande stabilité. Le déplacement minimal est de l'ordre de quelques micromètres.

### *III.2.3. Collimateur*

Le collimateur amène sur l'échantillon un faisceau de photons X aussi intense et aussi parallèle que possible, issu de la source.

Il comporte un opercule arrière de 0,4 mm de diamètre monté sur une partie fixe et un opercule frontal de 0,15 mm de diamètre disposé à l'extrémité d'une partie mobile coulissant dans la précédente. Le collimateur est mis en position rétractée lors de l'installation ou de l'enlèvement de la cellule sur son support. En position déployée le collimateur pénètre de 40 mm environ dans la partie évidée du piston mobile, de sorte que l'opercule frontal se situe alors à quelques millimètres de la base du premier diamant. La divergence angulaire du collimateur est voisine de  $10^{-3}$  rd.

En raison de sa divergence naturelle, le faisceau de rayons X tombant sur l'échantillon est de l'ordre de 180 micromètres. L'alignement du collimateur avec le faisceau sortant du tube (angle d'émergence de  $6^\circ$ ) s'effectue selon quatre degrés de liberté :

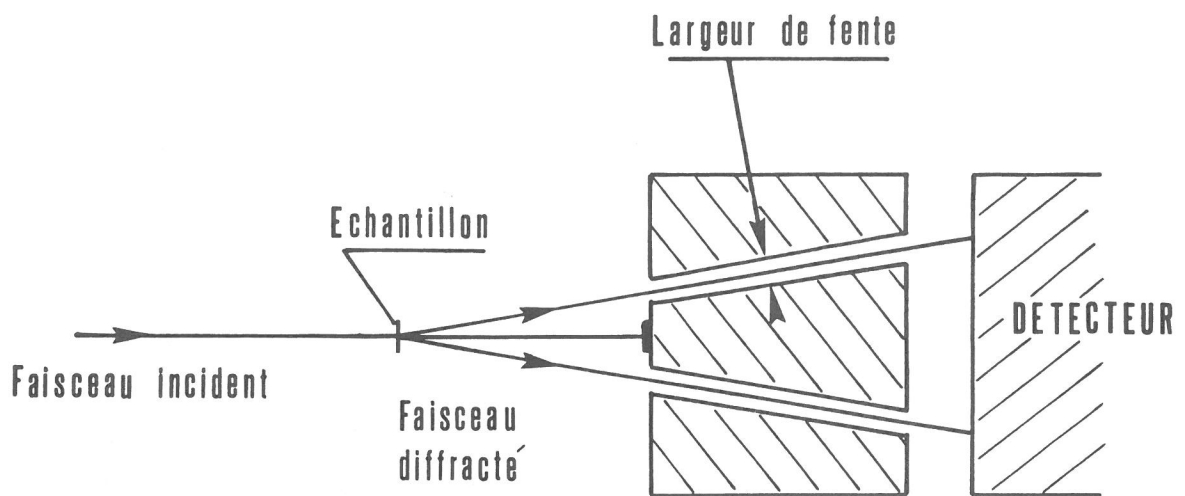
- trois translations,  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$  ;
- une rotation dans le plan xy,  $\theta_z$  (Fig. I.7).

### *III.2.4. Support de cellule*

La cellule à enclumes de diamant repose sur un support permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$  et une rotation dans le plan horizontal  $\theta_z$ . Elle est facilement amovible lorsque le collimateur est en position rétractée.

### III.2.5. Fente conique à largeur réglable

L'obtention du spectre de diffraction par la méthode de la dispersion d'énergie impose de réaliser une fente circulaire permettant de laisser passer un seul anneau de diffraction correspondant à l'angle  $\theta$  choisi. On utilise en fait une fente conique matérialisée par l'espace laissé entre deux cônes, mâle et femelle, de même angle au sommet (égal à  $4\theta$ ) et dont les axes sont confondus [29,30,34] (Fig. I.9).



**Fig. I.9. :**

Schéma de la fente conique.

La largeur de fente influe sur la largeur des raies observées du spectre et par conséquent sur la résolution. Elle doit être choisie de manière à constituer le meilleur compromis entre une résolution suffisante et une intensité diffractée aussi élevée que possible (l'intensité diminue quand on rétrécit la fente). Afin de pouvoir modifier à volonté la largeur de fente, nous avons réalisé pour notre montage une fente conique à largeur réglable à l'aide d'un filetage à pas très petit. De plus, deux cônes de diffraction facilement interchangeables, correspondant à  $\theta = 5$  et  $7^\circ$ , peuvent être utilisés. Le cône de diffraction est fixé sur un support possédant cinq degrés de liberté :



- trois translations :  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$ ,

- deux rotations, une dans le plan horizontal,  $\theta_z$ , et une dans le plan vertical,  $\theta_y$ .

On peut de cette façon aligner l'axe du cône utilisé avec celui de l'échantillon et du collimateur.

### *III.2.6. Détecteur*

Le faisceau diffracté sortant de la fente conique est collecté par un détecteur solide à semi-conducteur (germanium intrinsèque), qui délivre un signal proportionnel à l'énergie perdue par un photon X lors de sa capture. Des paires électron-trous sont ainsi créées, donnant des porteurs de charges positives et négatives, dont le nombre est proportionnel à l'énergie du photon X. Ces porteurs migrent vers un préamplificateur qui les convertit en signal électrique. Ce type de détecteur est particulièrement sensible car l'énergie moyenne nécessaire pour créer une paire d'électron-trou n'est que de 2,96 eV.

Dans notre appareillage, nous utilisons un détecteur à cristal de germanium de 20 mm de diamètre, dont la résolution est de 0,21 keV à 5,9 keV ( $Mn-K_{\alpha 1}$ ) et de 0,49 KeV à 122 KeV (transition du  $^{57}Co$ ). Il est situé dans l'axe du cône de diffraction et intercepte environ 80 % de l'anneau de diffraction correspondant à l'angle  $\theta = 5^\circ$ . Pour obtenir de bons spectres, les temps d'acquisition sont relativement longs et peuvent varier de plusieurs heures à un jour ou plus.

### *III.3. Procédure d'alignement*

Cette procédure délicate conditionne le bon fonctionnement de l'appareillage ; elle peut durer plusieurs jours. Afin de déterminer avec précision la position de chaque élément de l'appareillage (collimateur, cellule, fente conique), nous avons placé sur chacun d'eux des capteurs de position, qui ont été interfacés avec un ordinateur [35]. Un programme informatique a été mis au point, donnant à chaque instant la position des éléments du montage. Lorsque la position optimale a été déterminée, elle peut être enregistrée et contrôlée à tout moment.

La procédure d'alignement consiste dans un premier temps, à positionner le collimateur de manière à obtenir le maximum d'intensité du rayonnement incident, puis à

aligner ce dernier avec le cône à l'aide du trou percé dans son axe. Dans ce but, deux petits inserts comportant un orifice de petit diamètre sont placés aux extrémités de l'axe du cône. L'alignement est successivement réalisé avec des jeux d'inserts de 1, 0,4 et 0,2 mm de diamètre. Une fois cette procédure terminée, les inserts sont enlevés et un petit cylindre en plomb est placé dans l'axe du cône pour stopper le faisceau direct.

Dans un deuxième temps, un alignement plus fin est réalisé en position de diffraction, à l'aide d'un échantillon témoin constitué par une feuille d'argent ou de cuivre. En déplaçant légèrement le cône, on détermine le maximum d'intensité diffractée (nombre de coups par seconde reçu par le détecteur), qui se produit en particulier lorsque la position de l'échantillon coïncide avec le sommet du cône de diffraction.

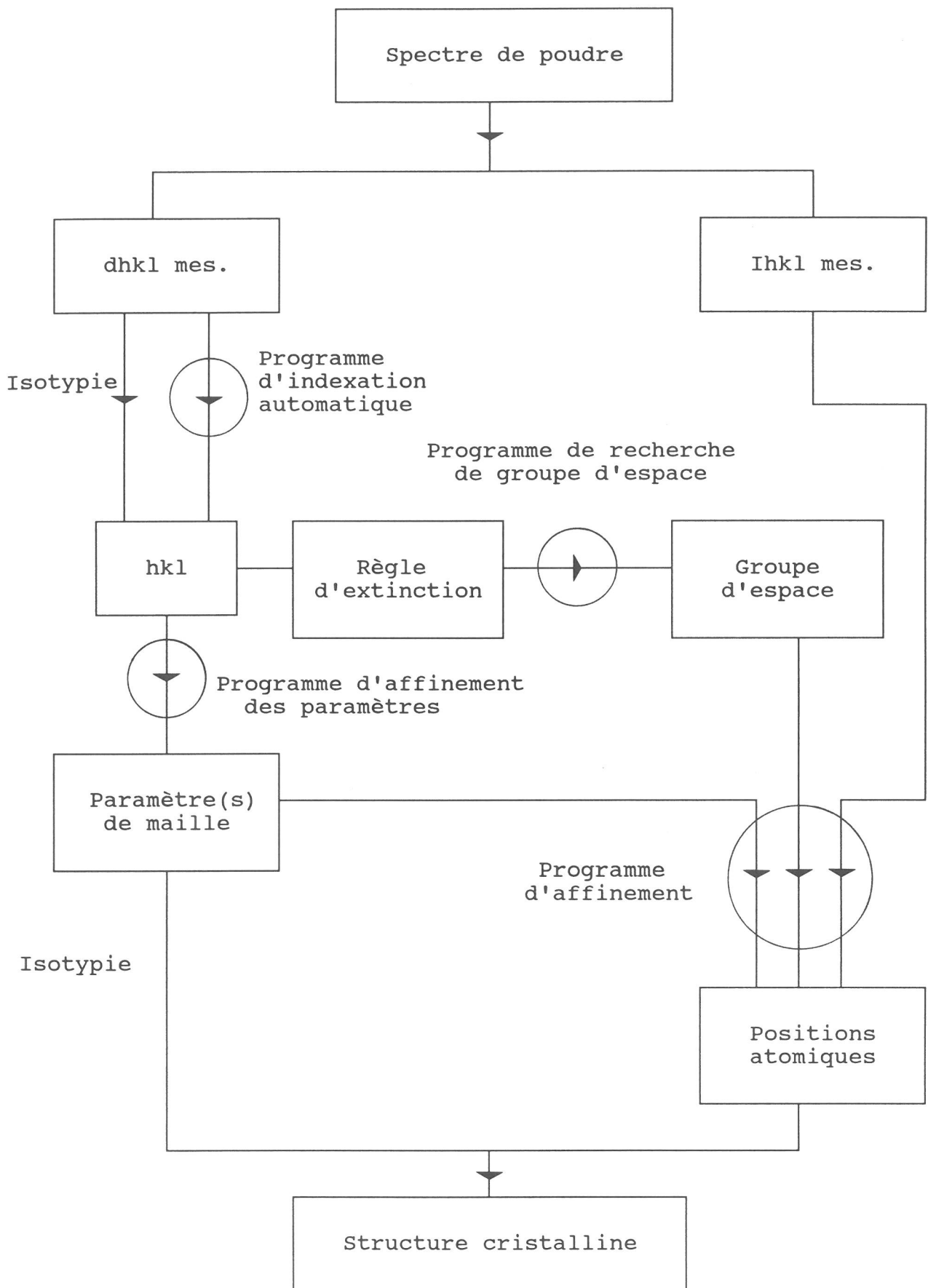
Enfin, avant chaque manipulation, la cellule doit être parfaitement alignée de manière à ce que l'échantillon seul soit dans le trajet du faisceau incident.

### ***III.4. Analyse des données***

Les spectres de diffraction ( $I = f(E)$ ) sont recueillis dans la mémoire d'un ordinateur connecté à un analyseur multicanal puis traités à l'aide d'un logiciel d'exploitation spécifique. Le programme permet de sauvegarder les spectres et de déterminer, après étalonnage, l'énergie correspondant aux raies de diffraction de l'échantillon et celle relative aux raies de fluorescence X des éléments entrant dans sa composition.

Lorsqu'une transition de phase se produit sous l'effet de la pression, on s'efforce d'identifier la structure formée à partir de son spectre expérimental ( $d_{hkl}$  mes. et  $I_{hkl}$  mes.). L'examen des filiations structurales classiques dans les composés de même formulation ( $AX$ ,  $ABX_3$ ,  $ABX_4$ ,  $A_2BX_4$ , etc.) fournit de précieuses indications sur les phases intermédiaires susceptibles de se former. Si cette procédure par isotypie s'avère sans succès, l'expérimentateur peut avoir recours à des programmes informatiques qui, à condition que les données expérimentales soient précises et nombreuses, permettent de progresser dans l'identification de la structure [36].

La figure I.10 schématise la procédure et les diverses étapes de cette recherche, qui est naturellement identique à celle utilisée pour des structures obtenues à la pression



**Fig. I.10 :**

Procédure d'identification et d'affinement des structures cristallines à partir de leur spectre de poudre.

atmosphérique. Des programmes spécifiques ont toutefois été développés qui tiennent compte des conditions d'acquisition particulières des spectres sous hautes pressions [37,38].

### ***III.5. Mesure de la pression***

Notre appareillage de mesure de la pression comprend essentiellement un laser à argon ionisé réglé sur la raie d'émission à 5145 Å (verte) et un spectromètre à double réseau (Jobin Yvon HRD1). Ce spectromètre est connecté à un microordinateur par l'intermédiaire d'une interface et un programme spécifique que nous avons réalisé permet l'acquisition et le traitement des données du spectre, ainsi que l'affichage de la pression qui est déterminée à partir du décalage de la longueur d'onde  $R_1$  du rubis d'après la relation définie au paragraphe II.1.4.

## **CHAPITRE IV**

**APPLICATION DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X  
"IN SITU" A L'ETUDE DE L'EVOLUTION  
STRUCTURALE SOUS L'EFFET DE LA PRESSION DES  
OXYDES DOUBLES  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  et  
 $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ . RECHERCHE D'UNE TRANSITION  
 $T' \rightarrow T/O$ .**

Les premiers composés pour lesquels nous avons étudié le comportement sous l'effet de la pression ont été les oxydes doubles de formule générale  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  (où Ln représente un ion des lanthanides). La raison majeure qui a motivé notre choix est que ces oxydes cristallisent en fonction de la taille de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$ , selon deux structures voisines - ou trois si on tient compte des oxydes mixtes de formule générale  $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Ln}'_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$  - qui diffèrent essentiellement par la coordinence des cations  $\text{Ln}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . En se basant sur le comportement général des structures sous l'effet croissant de la pression, que nous avons précédemment rappelé (Cf. chapitre I.4.), on pouvait s'attendre à observer des transitions structurales impliquant le passage de la structure la moins compacte à la structure la plus compacte. Ces oxydes doubles avaient par ailleurs un intérêt évident, dans la mesure où après avoir été synthétisés ou oxydés dans certaines conditions, ils présentaient à basse température un comportement supraconducteur.

#### *IV.1. Rappel sur les structures des oxydes doubles $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$*

Les deux types structuraux caractéristiques des oxydes doubles  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  sont désignés dans la littérature par T ou T/O d'une part, et T' d'autre part, le préfixe T signifiant que la symétrie du réseau est tétragonale. Pour certains oxydes de formule générale  $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Ln}'_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ , un troisième type structural existe ; il est désigné par T\*.

Leur structure dépend de la taille des ions d'éléments de terre rare concernés.

##### *IV.1.1. Structure de type T ou T/O*

La structure de type T correspond au type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , qui peut être décrit comme un empilement de couches de type pérovskite et de couches de type NaCl (Fig. I.11a). Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  sont respectivement entourés par 6 et 9 atomes d'oxygène. La séquence suivant l'axe c décrivant la maille élémentaire est la suivante :



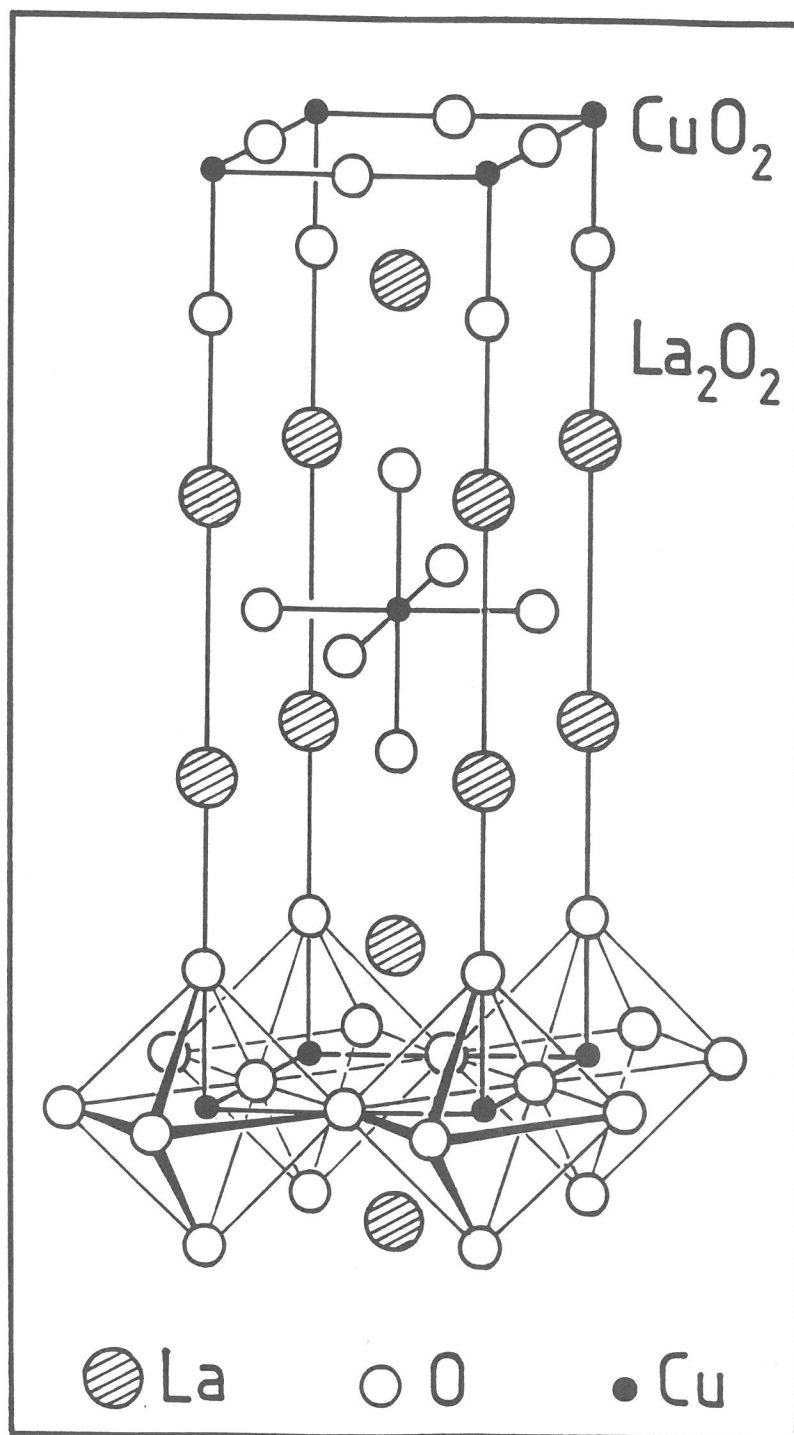


Fig. I.11a :  
Structure de type T ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ).

Le groupe d'espace correspondant à la structure T est  $I 4/mmm$ . Dans la plupart des cas, à température ambiante, les structures de type T présentent une distorsion orthorhombique provoquée par un basculement des octaèdres. La structure ainsi obtenue est désignée par T/O (O pour orthorhombique) et le groupe d'espace déterminé sur un monocristal de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  est  $\text{Cmca}$  [39]. La maille élémentaire correspondante se déduit de celle de type T par les relations suivantes :

$$a_{\text{T/O}} \approx b_{\text{T/O}} \approx \sqrt{2} a_{\text{T}} \text{ et } c_{\text{T/O}} = c_{\text{T}}$$

Il s'ensuit que les relations entre les indices des plans réticulaires dans les deux structures sont les suivantes :

$$\begin{aligned} (hkl)_{\text{T}} &\rightarrow (hkl)_{\text{T/O}} & \text{avec } l_{\text{T/O}} &= l_{\text{T}} \quad \text{et} \\ & & (h^2 + k^2)_{\text{T/O}} &= 2(h^2 + k^2)_{\text{T}} \end{aligned}$$

Le lanthane est le seul parmi les éléments des terres-rares à former une structure T/O, qui se transforme en type T au-delà de  $250^\circ\text{C}$ . Les oxydes mixtes de formule générale  $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$  cristallisent également selon le type T/O pour des valeurs de  $x$  pas trop élevées.

#### *IV.1.2. Structure de type T'*

La structure de type T' dérive de celle de type T par un déplacement des atomes d'oxygène apicaux (sites 4e dans le groupe d'espace  $I 4/mmm$ ) dans les sites tétraédriques formés par les ions lanthanides (sites 4d du même groupe d'espace) (Fig. I.11b). Il en résulte la formation de couches de type fluorine à la place des couches de type NaCl. Par conséquent, l'environnement des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  est modifié et correspond à 4 (plan carré) et 8 (pseudo-cubique) respectivement.

La séquence le long de l'axe  $c$  devient alors :



La structure T' est quadratique et le groupe d'espace déterminé dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  est  $I 4/mmm$  [40].



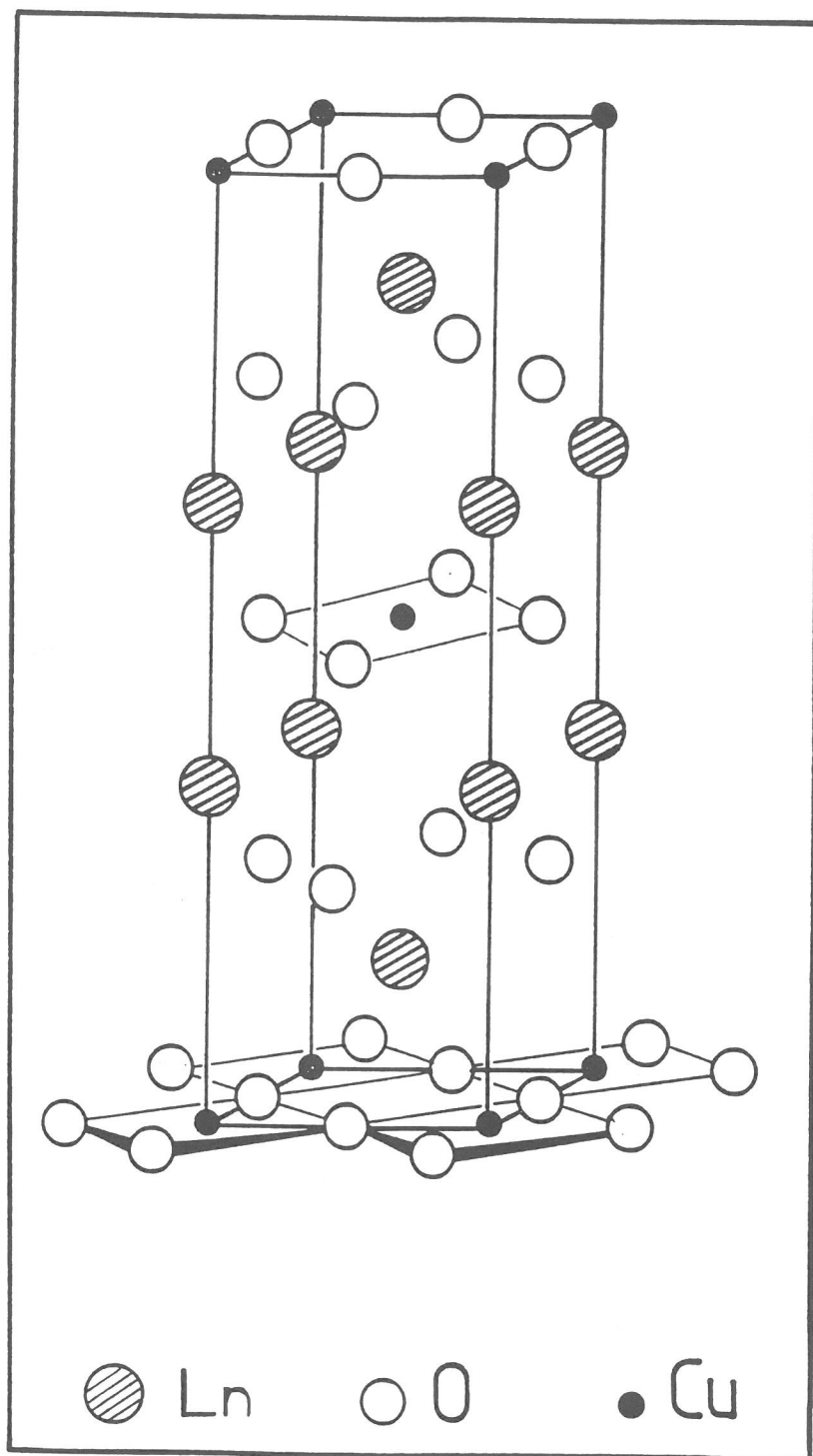


Fig. I.11b :  
 Structure de type T'.

### IV.1.3. Structure de type T\*

La structure de type T\* correspond à une structure intermédiaire entre les deux précédentes (Fig. I.11c). Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  se trouvent ainsi dans des sites de coordinence 5 (pyramide à base carrée), alors que les ions  $\text{Ln}^{3+}$  se répartissent dans les sites de coordinence 8 et 9 [41-43].

La séquence le long de l'axe c est la suivante :



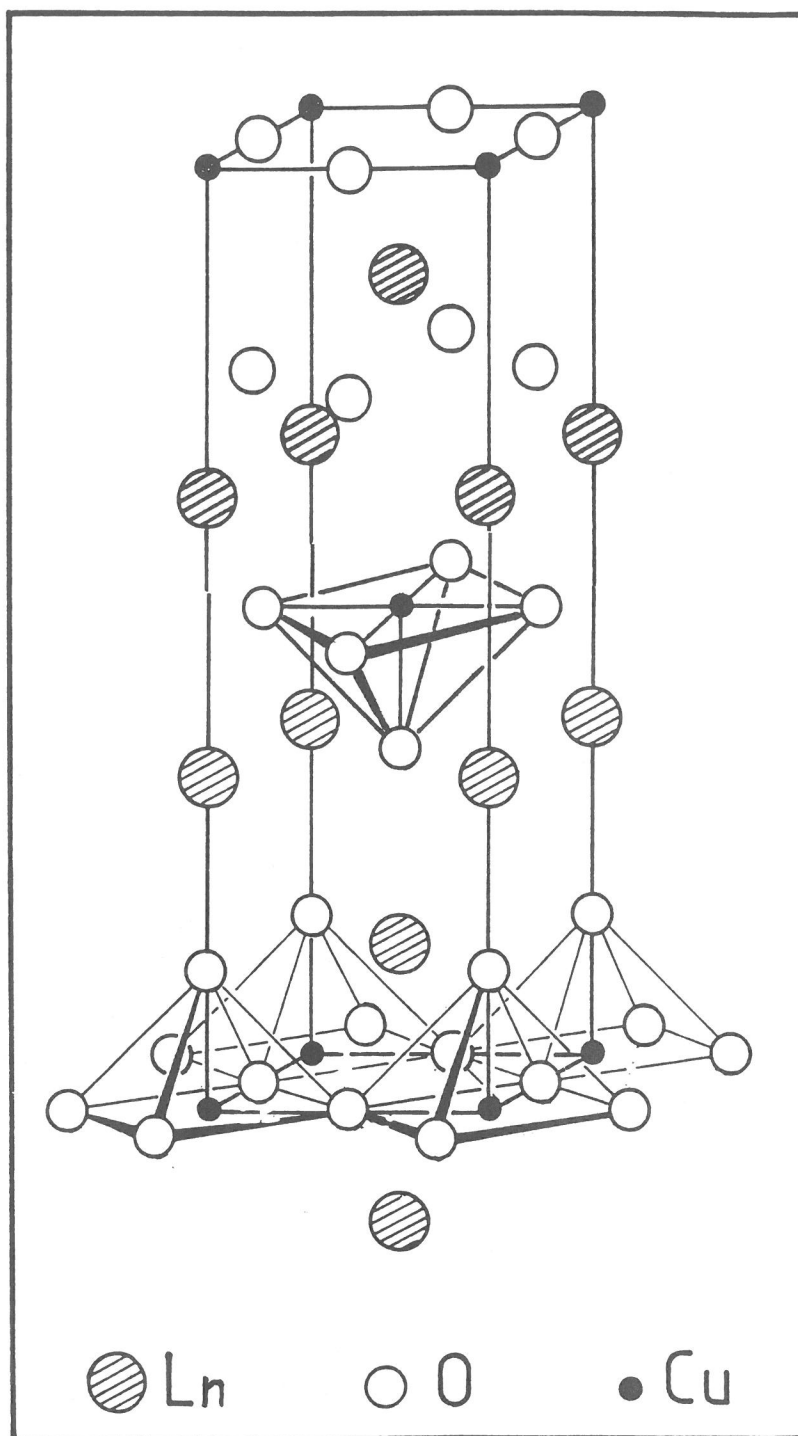
Cette structure est également de symétrie quadratique et le groupe d'espace déterminé dans le cas de  $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-\delta}$  est P 4/nmm [44].

### IV.2. Etude du comportement sous pression à 300 K de $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ (type T')

Dans la phase de type T', la coordinence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  est donc respectivement de 4 et 8, alors que dans les phases T ou T/O, elle est de 6 et 9. Du fait de cette augmentation de coordinence, on peut s'attendre à une transformation structurale  $\text{T}' \rightarrow \text{T/O}$  sous l'effet de la pression.

Pour vérifier cette hypothèse, le composé  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  de structure T' a été soumis à une pression de 8 GPa à l'aide d'un appareillage de type belt ; mais aucune transition n'a été mise en évidence après "trempe" en pression.

Ainsi, une étude de diffraction X *in situ* dans une cellule à enclumes de diamant à l'aide d'un appareillage similaire à celui décrit précédemment a été réalisée au laboratoire de physique des Hautes pressions de Paderborn dans le groupe du professeur W. Holzapfel.



**Fig. I.11c :**

Structure de type T\* (selon ref. [43]).

La structure de type T' de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  est caractérisée dans les conditions normales de température et de pression par les paramètres suivants :

$$a = 3,943(1) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 12,17(1) \text{ \AA}$$

Le rapport  $c/a$ , très proche de 3 (3,08) implique que certaines raies de diffraction soient proches les unes des autres, par exemple les raies d'indices (103) et (110), (105), (114) et (006). Un spectromètre conventionnel ayant une bonne résolution permet toutefois de les séparer.

La figure I.12a représente le spectre de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  obtenu à la pression atmosphérique dans la cellule à enclumes de diamant et à l'aide du spectromètre en dispersion d'énergie. Ce spectre, enregistré sous un angle de diffraction fixe de  $5,13^\circ$ , fait apparaître un faible nombre de raies, qui correspondent à la fois au spectre de diffraction de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  et au spectre de fluorescence du néodyme. Ce dernier est facilement identifiable et sert d'étalon pour l'énergie (relation entre le nombre de canaux (channel) et l'énergie exprimée en keV). Les raies de diffraction observées sont assez larges et correspondent le plus souvent à des raies multiples, que le diffractomètre utilisé ne permet pas de séparer en raison de son faible pouvoir de résolution, mais toutes les raies ou groupes de raies attendues sont toutefois présents. L'intensité correspondante est modulée par la distribution de l'intensité  $I(E)$  du rayonnement blanc utilisé, qui a tendance à diminuer l'intensité des raies de faibles énergies (c'est-à-dire correspondantes aux grandes valeurs des distances réticulaires). Cette situation est amplifiée par le phénomène d'absorption qui est plus important pour les faibles que pour les fortes énergies.

Dans les spectres de diffraction de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  enregistrés à diverses valeurs de la pression, aucune évolution notable ne peut être décelée, sauf le décalage attendu des raies de diffraction vers les plus fortes énergies, ce qui correspond à une diminution des distances réticulaires résultant de la contraction de la maille élémentaire sous l'effet de la pression. La position en énergie des raies de fluorescence du néodyme reste par contre inchangée. La figure I.12b représente le spectre obtenu à 21,6 GPa, la plus forte pression atteinte. Au décalage près, on observe les mêmes raies que dans le spectre obtenu à 1 atm. Seule la raie d'indice (200) a disparue, car elle se superpose au doublet  $K\alpha_{1,2}$  du néodyme mais la raie  $K\beta_{3,1}$  de ce même élément se trouve alors séparée de la raie de diffraction multiple correspondant aux plans d'indices (204), (116), (213) et (107).

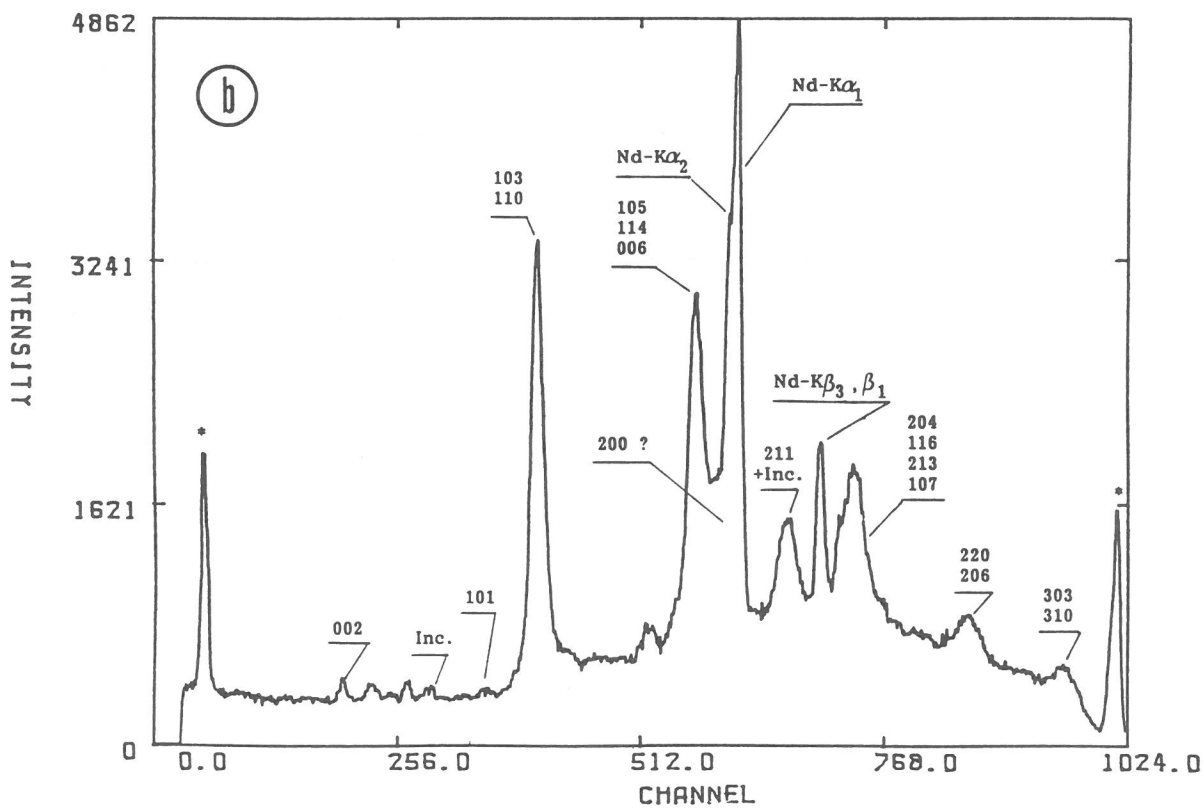
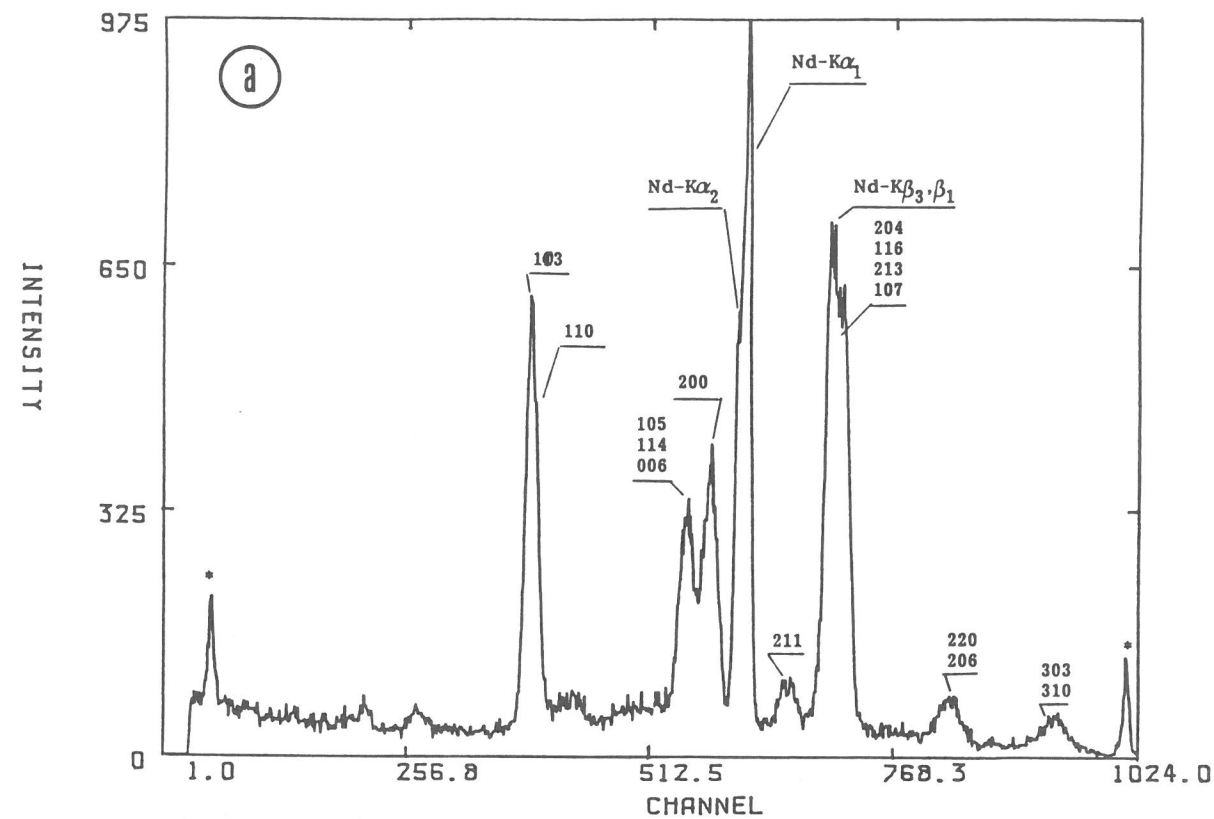


Fig. I.12 :

Diffractogrammes des rayons X de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  à  $P = 1 \text{ atm}$ . (a) et  $21,6 \text{ GPa}$  (b). Les raies marquées d'un astérisque proviennent du bruit de fond de l'appareil.

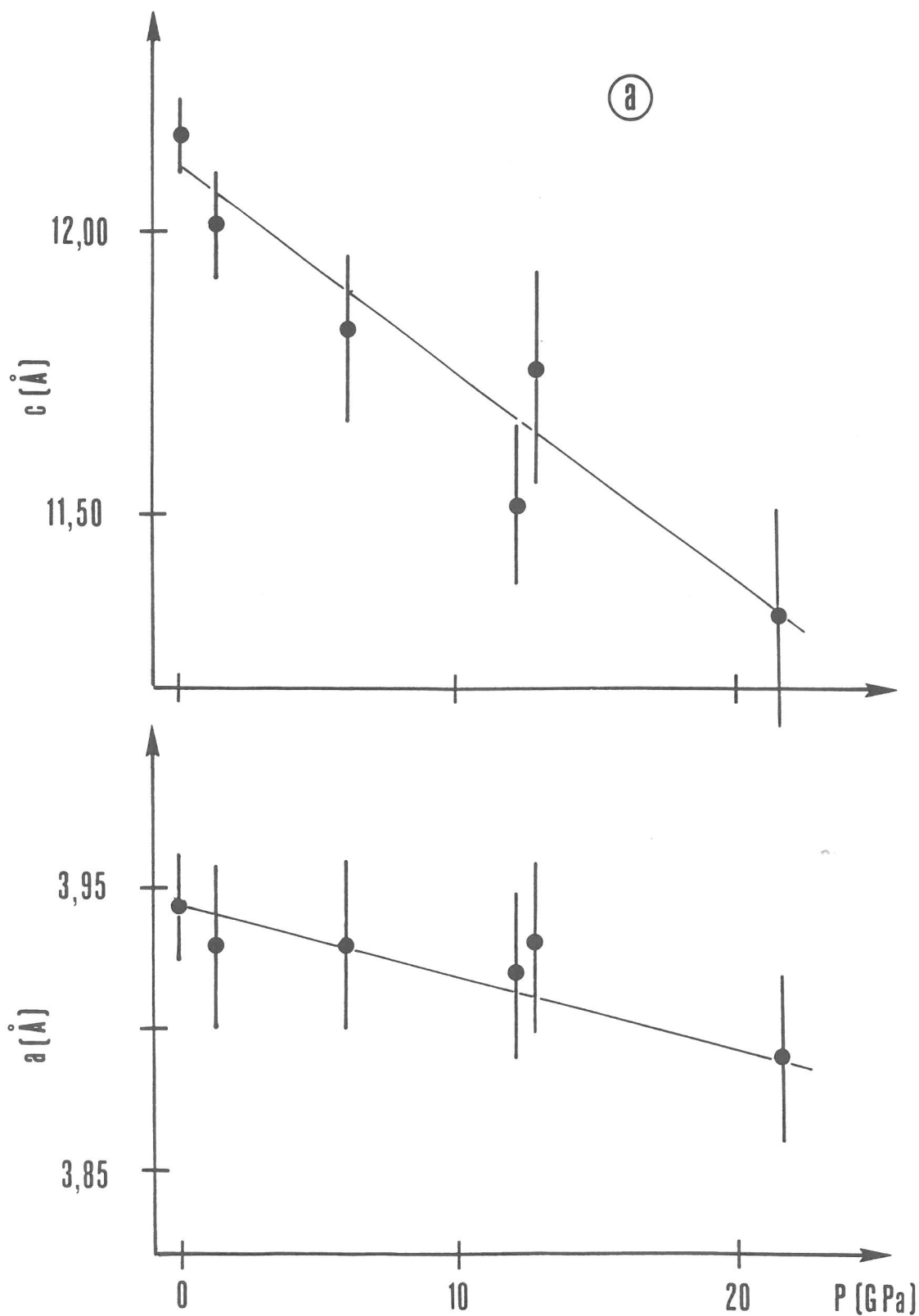
Sur la base de ces résultats, aucune transformation  $T' \rightarrow T/O$  n'est observée jusqu'à  $P = 21,6$  GPa, pour le composé  $Nd_2CuO_4$ . Un comportement similaire a été obtenu par d'autres auteurs pour le composé  $Pr_2CuO_4$ , également de type  $T'$ , jusqu'à une pression de 25,5 GPa [45].

L'évolution des paramètres cristallins et du volume par groupement formulaire en fonction de la pression est présenté à la figure I.13a et b. Dans la mesure où les spectres de diffraction présentent peu de raies et que de surcroît ces dernières se chevauchent, l'incertitude sur les valeurs expérimentales des distances réticulaires est importante. Les résultats obtenus sont, toutefois, compatibles avec ceux qui ont été observés dans le cas de  $Pr_2CuO_4$  [45], comme le montre le tableau I.1, où sont reportées les valeurs des compressibilités linéaires ( $K_a$  et  $K_c$ ), de la compressibilité volumique ( $K_v$ ) et du module de compression ( $B_0$ ).

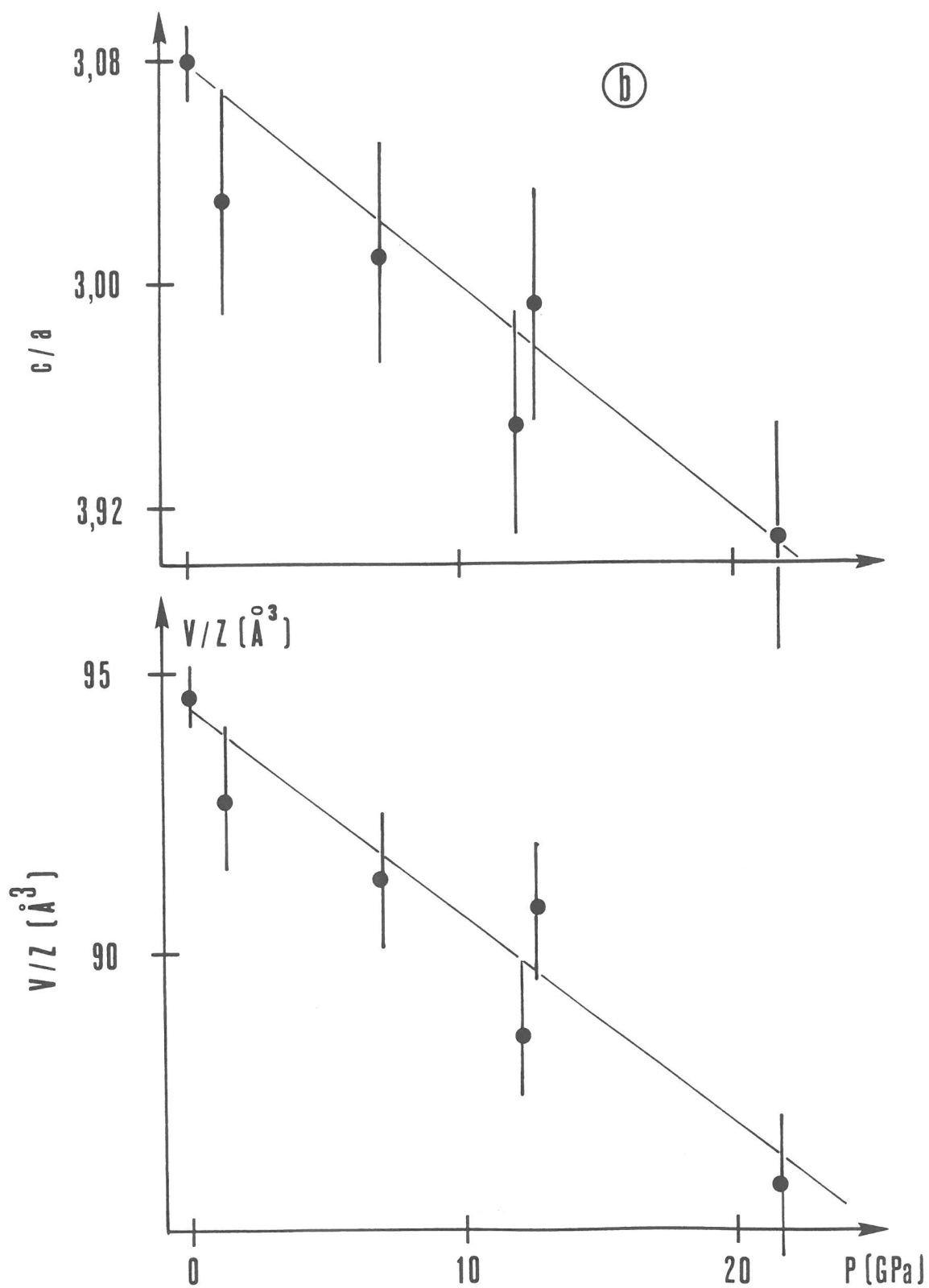
**TABLEAU I.1**  
Compressibilités linéaires  $K_a$  et  $K_c$ , compressibilité volumique  $K_v$  et module de compression isotherme  $B_0$  de  $Nd_2CuO_4$  (ce travail) et  $Pr_2CuO_4$  [45].

Composé	$K_a$ (GPa <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>3</sup>	$K_c$ (GPa <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>3</sup>	$K_v$ (GPa <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>3</sup>	$B_0$ (GPa)
$Pr_2CuO_4$	1,6	3,0	6,25	160(10)
$Nd_2CuO_4$	0,8(5)	3,0(6)	4,6(9)	215(50)

Comme dans le cas de  $Pr_2CuO_4$ , on constate pour  $Nd_2CuO_4$  une compressibilité plus importante suivant l'axe  $c$ , traduisant le caractère fortement bidimensionnel de la structure  $T'$ .



**Fig. I.13a :**  
Evolution des paramètres cristallins  $a$  et  $c$  de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  en fonction de la pression.



**Fig. 1.13b :**  
Evolution du rapport  $c/a$  et du volume par unité formulaire en fonction de la pression pour  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ .



### IV.3. Etude du comportement sous pression à 300 K de $\text{La}_2\text{CuO}_4$ (type T/O)

A titre de comparaison avec le composé précédent, nous avons effectué une brève étude en fonction de la pression de la structure de type T/O du composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Les paramètres cristallins de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , calculés à partir des raies du spectre obtenu par la méthode conventionnelle (ADXRD) à la pression atmosphérique à 300 K sont :

$$a_{\text{T/O}} = 5,370(1) \text{ \AA}, b_{\text{T/O}} = 5,406(1) \text{ \AA}, c_{\text{T/O}} = 13,150(5) \text{ \AA}.$$

En raison du faible écart entre les valeurs de  $a$  et de  $b$ , certaines raies sont légèrement dédoublées : (200) et (020) ou (204) et (024) par exemple (l'écart angulaire correspondant avec le rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre est voisin de  $0,1^\circ$  dans les deux cas).

Dans la pseudo maille de type T, les paramètres cristallins sont :

$$a_{\text{T}} = b_{\text{T}} = (a_{\text{T/O}}^2 + b_{\text{T/O}}^2)^{1/2}/2 = 3,810 \text{ \AA}$$

$$\text{et } c_{\text{T}} = c_{\text{T/O}} = 13,150 \text{ \AA}.$$

Par rapport à la phase de type T', le rapport  $c/a$  de la pseudo-maille s'écarte notablement de 3 (3,451), en raison de la présence des atomes d'oxygène en position apicale. Ceci se traduit dans le spectre par un écart angulaire important ( $1,1^\circ$  environ avec  $\lambda = \text{Cu}(k_\alpha)$ ) entre les deux raies d'indice  $(103)_{\text{T}}$  et  $(110)_{\text{T}}$ , qui correspondent dans la maille réelle aux indices  $(113)_{\text{T/O}}$  et  $(200/020)_{\text{T/O}}$  (Cf. relation entre les indices indiquée au paragraphe I.4.1.1.). La position relative de ces deux raies permet donc de différencier sans ambiguïté une phase de type T (ou pseudo T) et une phase de type T' (Cf. paragraphe IV.2, 2ème alinéa).

La figure I.14 représente le spectre obtenu en cellule à enclumes de diamant par la méthode de dispersion de l'énergie, à 35 GPa de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les indices des raies de diffraction observées sont reportés, ainsi que l'identification des raies de fluorescence du lanthane. Aucune différence notable, hormis le décalage dû à l'effet de la pression des raies de diffraction vers les plus hautes énergies, n'a pu être décelée par rapport au spectre obtenu avec le même appareillage à la pression atmosphérique. Il ne se produit donc aucune transition structurale dans le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  jusqu'à 35 GPa, la plus forte pression que nous ayons atteinte.

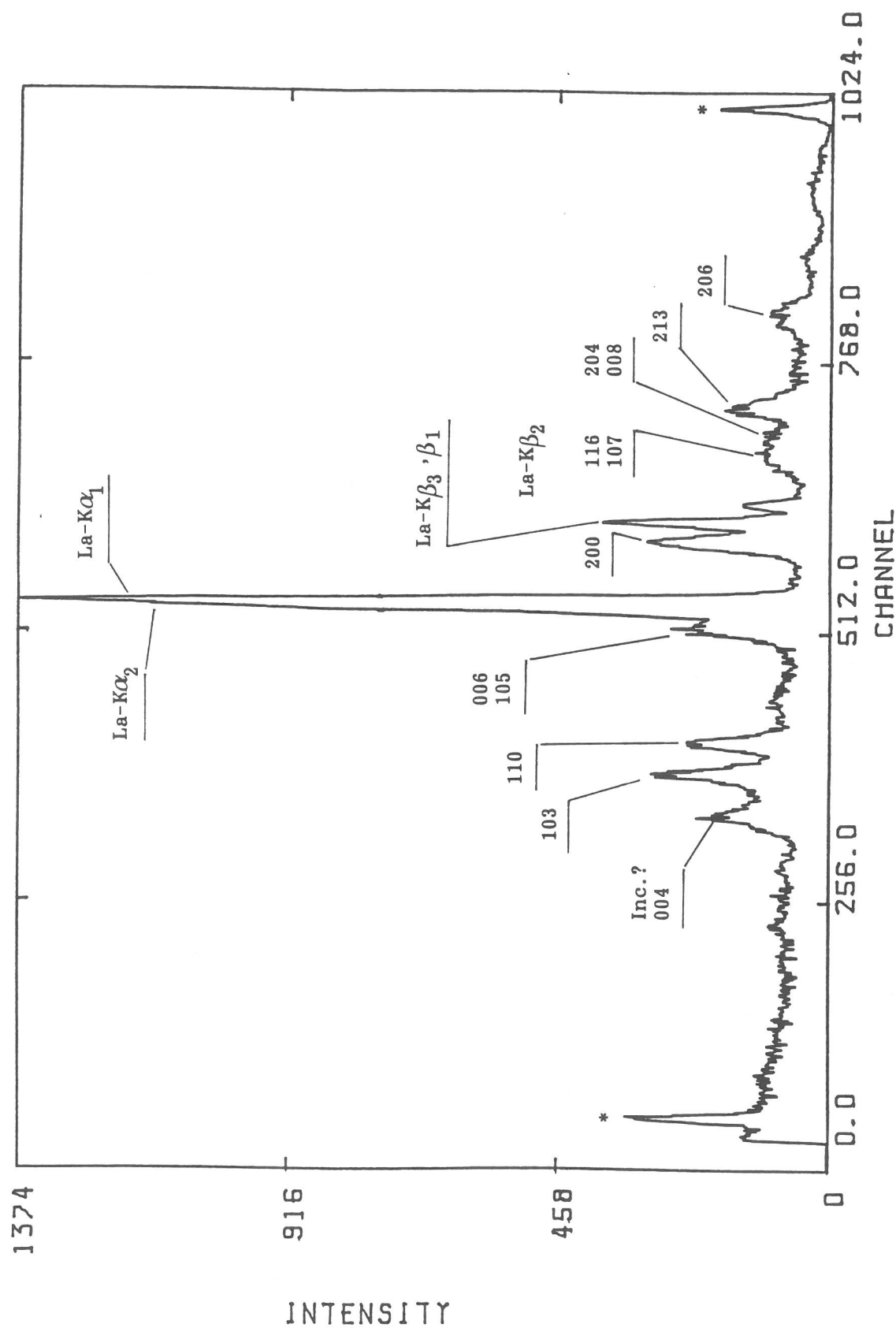


Fig. I.14 :  
Spectre de diffraction de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  à  $P = 35$  GPa  
Les raies marquées d'un astérisque proviennent du bruit de fond de l'appareil

Comme on peut le voir sur la figure I.14, le spectromètre utilisé pour les études sous pression, ne permet pas d'observer la faible distorsion orthorhombique de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et les raies observées ont donc été indexées dans la pseudo-maille de type T. Cette distorsion devrait se manifester par un dédoublement, ou du moins un élargissement de la raie d'indices  $(110)_T$  par rapport à la raie  $(103)_T$ . La première de ces raies se dédouble sous l'effet de la distorsion pour donner naissance à deux raies d'indices  $(200)_{T/O}$  et  $(020)_{T/O}$ , alors que la seconde reste simple :  $(103)_T \rightarrow (113)_{T/O}$ . Or, on ne constate dans le spectre aucune différence notable entre la largeur à mi-hauteur des deux raies concernées.

Ces résultats corroborent ceux obtenus sur le même composé par Aktar *et al.* [46] jusqu'à 15 GPa, Fietz *et al.* [45] jusqu'à 22,6 GPa et Jinfu Shu *et al.* [47] jusqu'à 25 GPa. Ces divers auteurs observent la distorsion orthorhombique en raison d'une meilleure résolution de leur équipement, et ne signalent aucune transformation structurale importante du composé étudié. Toutefois, leurs conclusions diffèrent sensiblement dans le détail. Sur la base de la largeur à mi-hauteur de la raie d'indices  $(200-020)_{T/O}$ , Fietz *et al.* observent que la distorsion orthorhombique existe jusqu'à 22,6 GPa, alors que Jinfu Shu *et al.* observent au contraire qu'elle disparaît systématiquement au-dessus de 3,4 GPa (transition  $T/O \rightarrow T$ ).

Dans notre cas, la résolution de l'appareil n'est pas suffisante pour confirmer un tel comportement. En effet, la différence d'énergie entre les raies d'indices  $(200)_{T/O}$  et  $(020)_{T/O}$  à pression atmosphérique est de l'ordre de 0,1 keV, alors que la résolution du détecteur est environ deux fois plus élevée.

La comparaison entre le spectre des figures I.12 et I.14 montre clairement, conformément à ce qui a été dit précédemment, la différence qui existe entre le diffractogramme des rayons X d'une phase de type T - ou pseudo-T - et celui d'une phase de type T'.

#### ***IV.4. Etude du comportement sous pression à 300 K de $\text{La}_{1,4}\text{Nd}_{0,6}\text{CuO}_4$ (type T').***

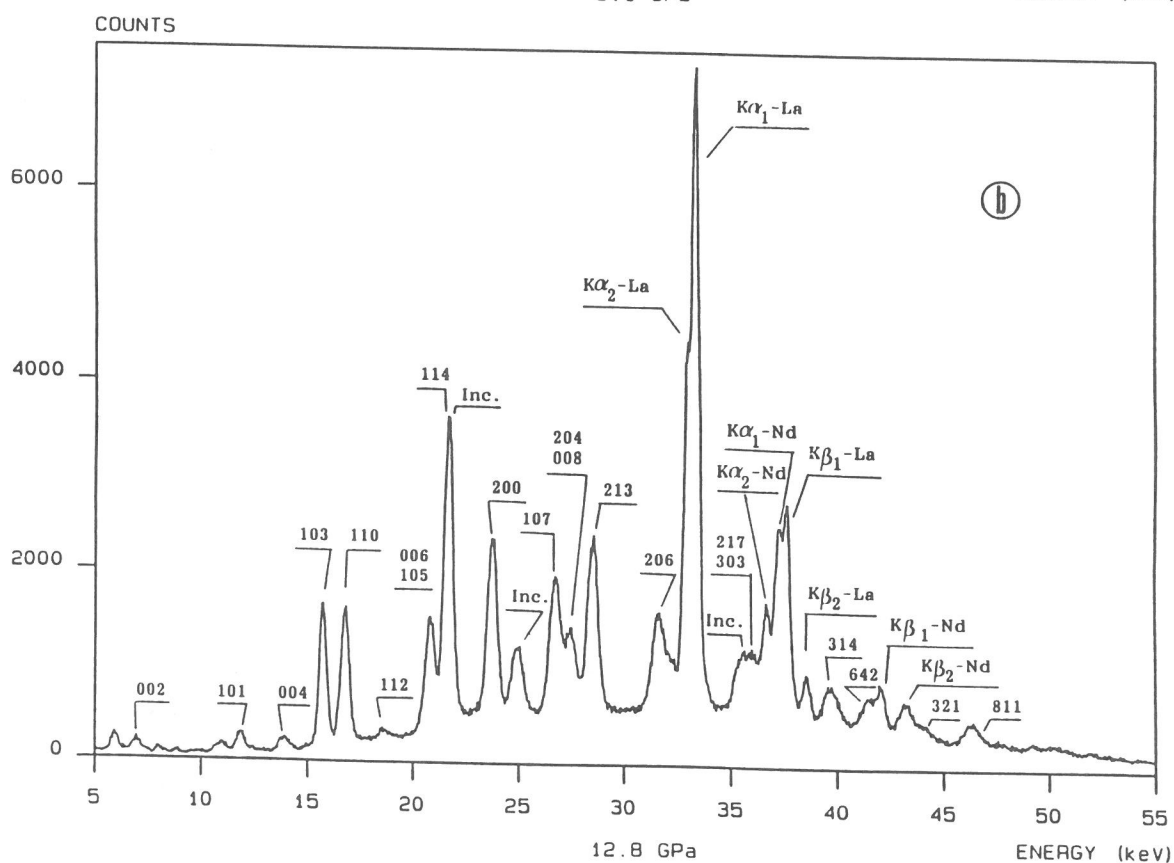
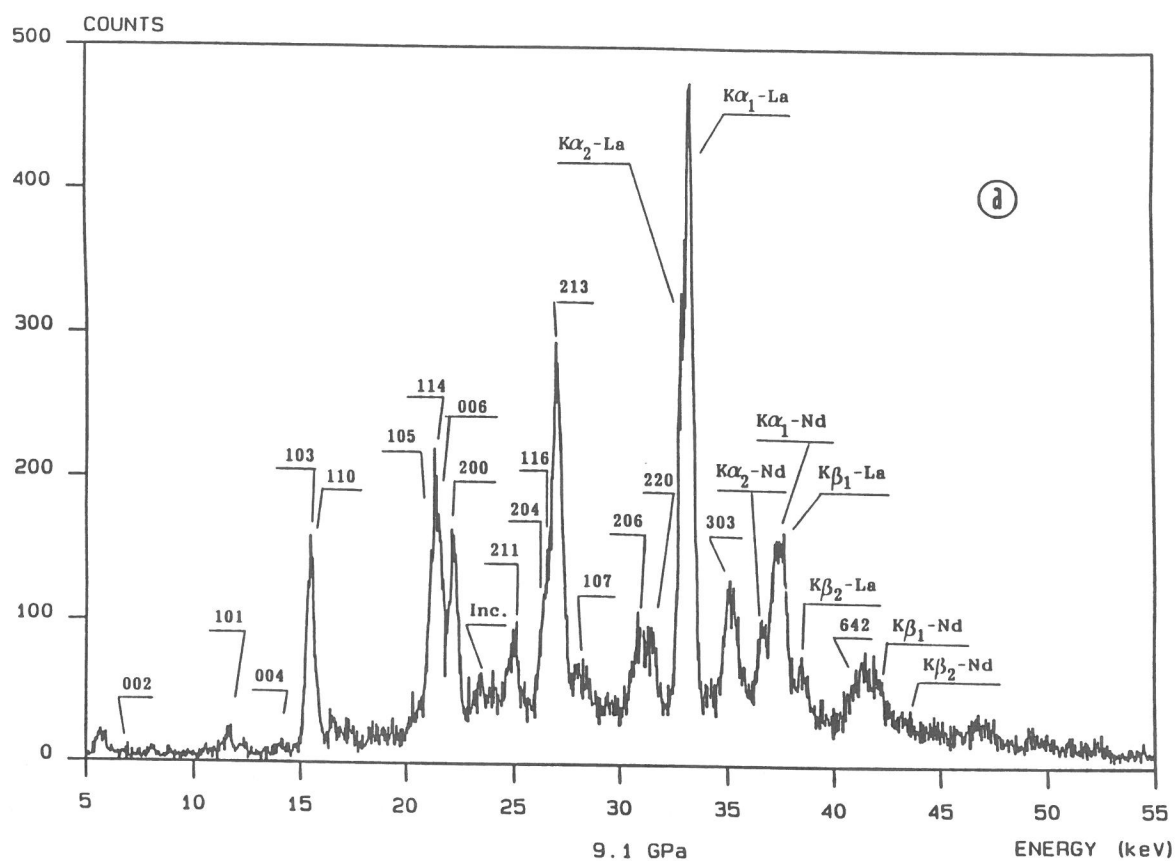
Une étude antérieure du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  avait montré l'existence de deux solutions solides, l'une de type T/O et l'autre de type T', séparées par un étroit domaine biphasé T/O + T'. Des données plus précises sur le système seront fournies ultérieurement.

Dans le but de faciliter la transition  $T' \rightarrow T/O$  sous l'effet de la pression, que nous n'avons pu observer dans  $Nd_2CuO_4$ , il nous a paru intéressant de soumettre à un cycle de pression une phase de type  $T'$  du système concerné, dont la composition est proche du domaine biphasé  $T' + T/O$ . Nous avons choisi la phase de composition  $x = 0,60$  qui répond à cette condition (Cf. 2ème partie, paragraphe III.2). La masse volumique calculée de cette phase étant sensiblement plus faible que celle de la phase limite de type  $T/O$ , qui correspond à la composition  $x = 0,55$  ( $6,86 \text{ g/cm}^3$  au lieu de  $7,18 \text{ g/cm}^3$ ), l'action de la pression devrait favoriser la transition recherchée.

Les spectres de diffraction sous pression ont été obtenus par la méthode de dispersion de l'énergie en utilisant un angle  $\theta$  de  $\approx 8^\circ$  et un détecteur au germanium constitué par quatre cristaux de petit diamètre disposés en couronne. Un tel dispositif, permet de conjuguer les avantages d'un détecteur de faible surface (meilleure résolution) et l'efficacité d'un détecteur de grand diamètre, puisqu'il intercepte ainsi une grande partie de l'anneau de diffraction. Il a été mis au point au Laboratoire des Hautes Pressions de l'Université de Paderborn.

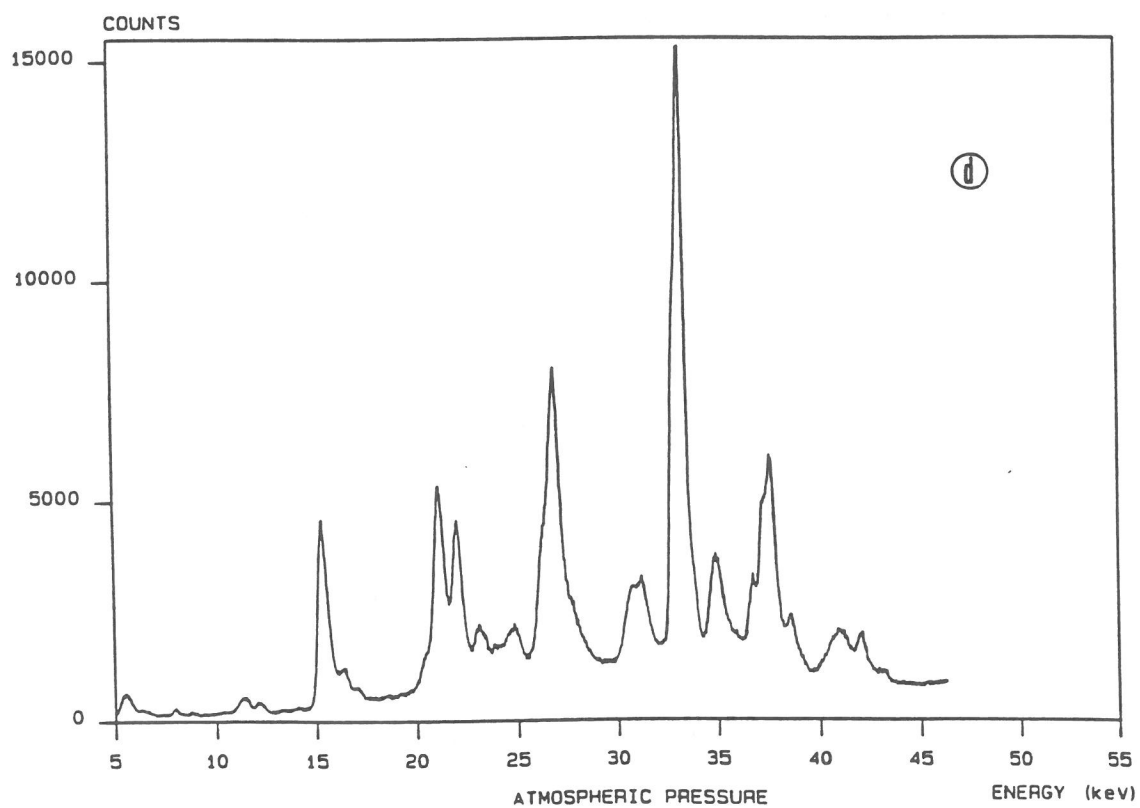
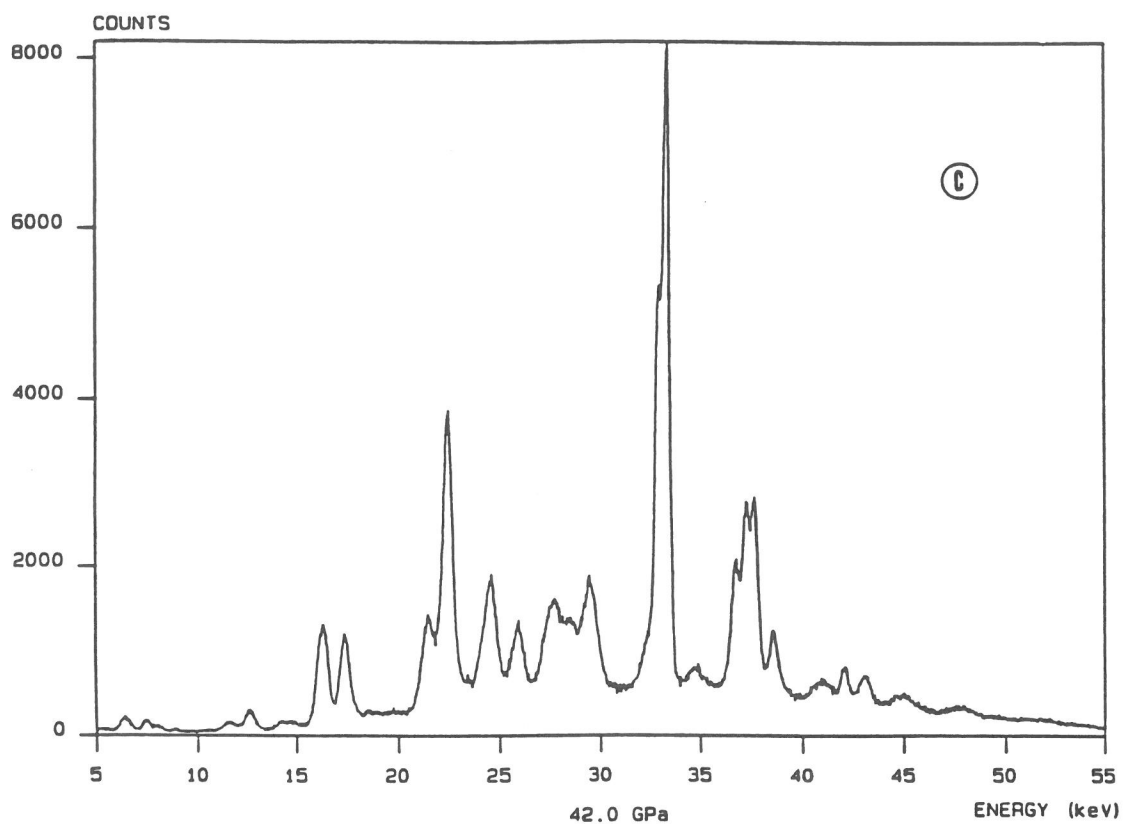
Les figures I.15 a et b montre les spectres obtenus à diverses pressions. L'indexation des raies de diffraction est indiquée, ainsi que l'identification des raies de fluorescence du lanthane et du néodyme. Une modification du spectre apparaît entre 9 et 13 GPa et l'indexation des nouvelles raies obtenues est compatible avec une structure de type T analogue à celle que nous avons observée pour  $La_2CuO_4$  à 35 GPa (Fig. I.14). Cette phase est stable à pression croissante jusqu'à 42 GPa (maximum atteint), et jusqu'à 10 GPa environ à pression décroissante. Au-dessous de cette valeur, les structures de type T et  $T'$  coexistent, mais la structure T reste majoritaire. A pression atmosphérique, le spectre obtenu correspond à celui d'une phase de type  $T'$  avec quelques traces de structure de type T.

La transformation structurale observée  $T' \rightarrow T$  est donc réversible en fonction de la pression et fait apparaître un large domaine d'hystérésis. Le nombre d'expériences réalisées n'a pas permis de cerner avec précision la pression de transition, qui se situe vers 10 GPa.



**Fig. I.15a :**

Diffractogrammes des rayons X de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  à diverses pressions : 9,1 GPa (a), 12,8 GPa (b).



**Fig. I.15b :**  
 Diffractogrammes des rayons X de  $\text{La}_{1.40}\text{Nd}_{0.60}\text{CuO}_4$  à 42 GPa (c)  
 et à pression atmosphérique en fin de cycle (d).

Nous avons identifié la variété haute pression de  $\text{La}_{1,4}\text{Nd}_{0,6}\text{CuO}_4$  comme étant de type T en se basant sur la comparaison de la largeur à mi-hauteur des raies d'indices  $(103)_T$  et  $(110)_T$  ou  $(114)_T$  et  $(220)_T$ , mais il est difficile de savoir si la maille élémentaire proposée est une maille réelle ou une pseudo-maille. La résolution de l'appareil utilisé, qui peut être évaluée par la mesure de la largeur à mi-hauteur de raies simples comme  $(103)_T$  ou  $(200)_T$  est de l'ordre de 0,4 keV (à rapprocher de la séparation des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du lanthane, qui est de 0,41 keV). Ceci est insuffisant pour observer les deux raies  $(200)_{T/O}$  et  $(020)_{T/O}$  - c'est-à-dire  $(110)_T$  qui, sur la base de la distorsion existant dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , sont séparées par une différence d'énergie d'environ 0,1 keV. Il est également possible, conformément aux résultats de Jinfu Shu *et al.* [47] que la distorsion n'existe pas à haute pression. Seule, une étude approfondie à l'aide d'un diffractomètre ayant une très bonne résolution permettrait de résoudre ce problème.

Du fait du recouvrement de la plupart des raies de diffraction dans le cas de la phase T' (Fig. I.15a), la précision sur les paramètres cristallins est faible. L'évolution des paramètres  $a$  et  $c$ , du rapport  $c/a$  et du volume de maille par groupement formulaire est représentée figure I.16. Aux erreurs expérimentales près, il semblerait que la phase  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  de structure T' soit peu compressible ; la valeur du module de compressibilité déterminée à partir des données expérimentales est égale à :

$$B_0 = 1,52(4) \cdot 10^3 \text{ GPa.}$$

Le spectre de la phase haute pression présente un plus grand nombre de raies de diffraction bien résolues (Fig. I.15b). Par conséquent, la précision obtenue sur les paramètres cristallins et le volume est meilleure que dans le cas de la phase T'. L'évolution de ces paramètres en fonction de la pression est pratiquement linéaire (Fig. I.16). Les valeurs des coefficients de compressibilité linéaire et volumique sont reportés au tableau I.2.

Les résultats obtenus montrent :

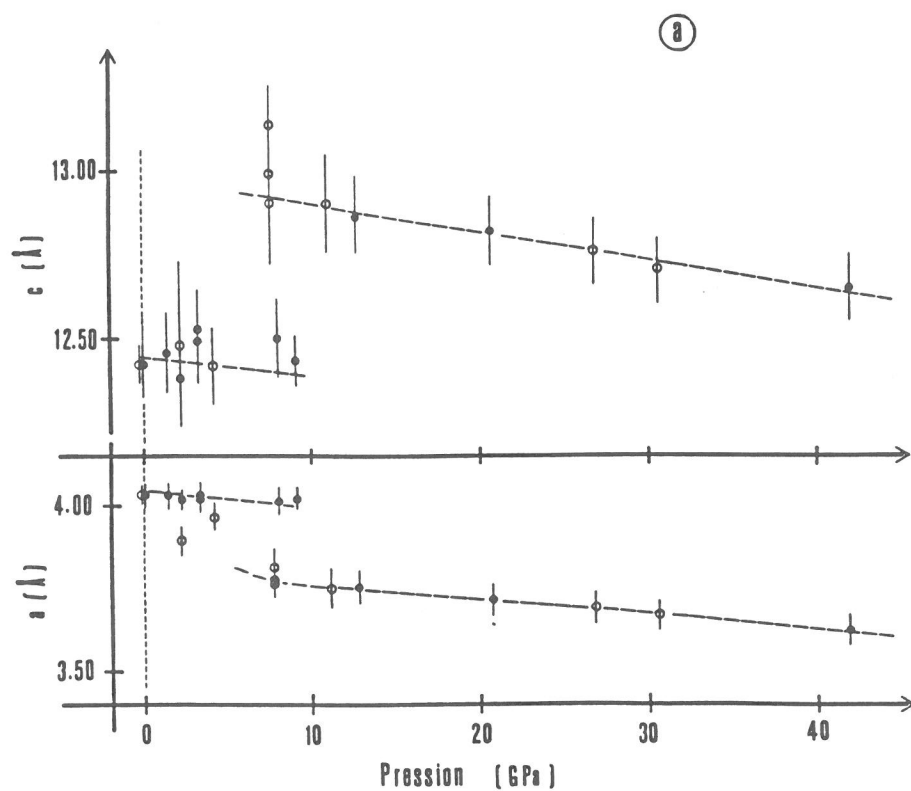
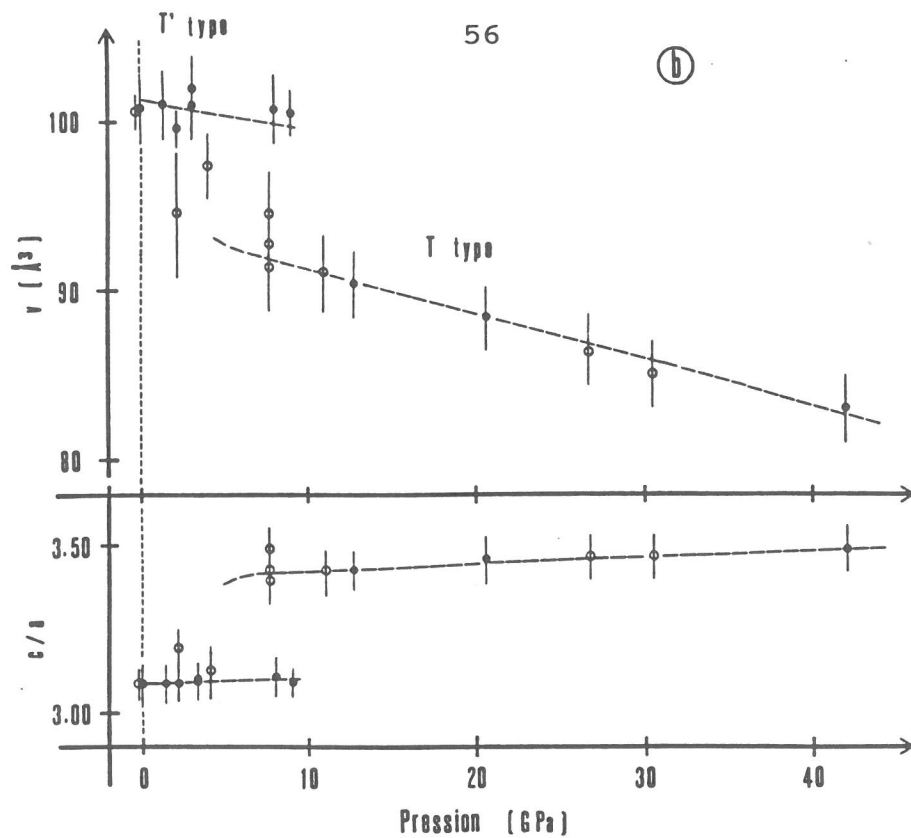
- que la structure est environ deux fois plus compressible le long de l'axe  $a$  que de l'axe  $c$ ,
- que la compressibilité volumique est faible.

Ces données sont sensiblement différentes de celles déterminées par d'autres auteurs pour  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  de structure T/O et T respectivement, mais dans un domaine de pression moins étendu (Tab. I.2).

**TABLEAU I.2**  
Compressibilités linéaires  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$  compressibilité volumique  $K_v$   
et module de compression isotherme  $B_0$  de différentes phases de structure T et T/O.

Composé	Réf.	$P_{\min}-P_{\max}$ (GPa)	$K_a$ (GPa <sup>-1</sup> )	$K_b$ (GPa <sup>-1</sup> )	$K_c$ (GPa <sup>-1</sup> )	$K_v$ (GPa <sup>-1</sup> )	$B_0$ (GPa)
$La_2CuO_4$	[45]	$10^{-4}$ -22,5	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	181,5(10)
$La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$	[48]	$10^{-4}$ -0,53	$2,29(4) \cdot 10^{-3}$	$2,29(4) \cdot 10^{-3}$	$2,21(4) \cdot 10^{-3}$	$6,8(3) \cdot 10^{-3}$	147(7)
$La_{1,40}Nd_{0,60}CuO_4$	Ce travail [49]	10-42	$1,13(12) \cdot 10^{-3}$	$1,13(12) \cdot 10^{-3}$	$0,58(8) \cdot 10^{-3}$	$2,7(2) \cdot 10^{-3}$	365(20)





**Fig. I.16 :**

Evolution en fonction de la pression des paramètres cristallins, du rapport  $c/a$  et du volume par unité formulaire pour  $\text{La}_{1.40}\text{Nd}_{0.60}\text{CuO}_4$ . Les points noirs représentent les résultats obtenus à pression croissante et les petits cercles blancs ceux observés à pression décroissante.

### *Conclusion*

Nous avons donc observé pour la phase de type T' de composition  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  une transition structurale réversible  $T' \leftrightarrow T$  (ou pseudo-T dans la mesure où la résolution de l'appareillage utilisé ne permet pas de mettre en évidence une faible distorsion orthorhombique susceptible d'exister comme dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ). En revanche, une telle modification n'a pu être observée pour le composé  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , également de type T', jusqu'à une pression de 21 GPa.

## **BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE**

- [1] I.L. Spain, dans *High Pressure Technology*, édité par I.L. Spain et J. Paauwe, Marcel Decker Inc New-York, Vol. 1, p. 395 (1977).
- [2] A. Jayaraman, 1983, *Rev. Modern Phys.*, **55**, 1, p. 65 (1983).
- [3] G. Demazeau, *High Pressure Research*, **5**, p. 656 (1990).
- [4] B. Chevalier, G. Demazeau, J. Etourneau et P. Hagenmuller, *Phys. Status Sol.*, (6), **93**, p. K63 (1979).
- [5] P. Hagenmuller, G. Demazeau et M. Pouchard, *Internat. Symposium on Hydrothermal Reactions*, Proceedings, Tokyo (1982).
- [6] P. Bosaitis, I.L. Spain, dans *High Pressure Technology*, édité par I.L. Spain et J. Paauwe, Marcel Decker Inc New-York, Vol. 1, p. 486 (1977).
- [7] E. Pathé, dans *High Temperature-High Pressure*, **16**, p. 553 (1984).
- [8] O. Fukunaga et S. Yamada, *High Pressure Science and Technology*, Proc. VII AIRAPT Conference, Le Creusot, édité par B. Vodar et Ph. Manteau (Pergamon, New-York), Vol. 1, p. 407 (1979).
- [9] J.C. Jamieson, A.W. Lawson et N.D. Nachtrieb, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, p. 1919 (1959).
- [10] C.E. Weis, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg et E.N. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **A63**, p. 55 (1959).
- [11] G.J. Piermarini et C.E. Weir, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **A66**, p. 325 (1962).
- [12] A. Van Valkenburg, Conférence Internationale sur les Hautes Pressions, Le Creusot, Saône-et-Loire, France (1965).
- [13] J.D. Barnett, S. Block et G.J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, p. 1 (1973).
- [14] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett et R.A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46**, p. 2774 (1975).

- [15] G.J. Piermarini et S. Block, *Rev. Sci. Instrum.*, **46**, p. 973 (1975).
- [16] W.A. Basset et T. Takahashi dans *Advanced High Pressure Research*, édité par R.H. Wentorf, Jr. (Academic, New York), **4**, p. 165 (1974).
- [17] H.K. Mao et P.M. Bell, dans *Carnegie Institution of Washington Year Book*, **75**, p. 824 (1978).
- [18] G. Huber, K. Syassen et W.B. Holzapfel, *Phys. Rev.* **B15**, p. 5123 (1977).
- [19] L. Merill et W.A. Basset, *Rev. Sci. Instrum.*, **45**, p. 290 (1974).
- [20] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett et S. Block, *Science*, **176**, P. 284 (1972).
- [21] H.K. Mao et P.M. Bell, J.W. Shanner et D.I. Steinberg, *J. Appl. Phys.*, **52**, p. 4572 (1978).
- [22] H.K. Mao et P.M. Bell, *Science*, **203**, p. 1004 (1979).
- [23] H.K. Mao, A. Mao et P.M. Bell, in *High Pressure in Research and Industry*, Proceedings of the 8th AIRAPT Conference édité par C.M. Backman, T. Johansson et L. Tegner (ISBN Sweden), Vol. II, p. 453 (1982).
- [24] I. Fujishiro, G.J. Piermarini, J.D. Barnett et S. Block, *Ibid*, Vol. II, p. 608 (1982).
- [25] G.J. Piermarini, S. Block et J.D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 12, p. 5377 (1973).
- [26] W. Greissen et G.C. Gordon, *Science*, **159**, p. 973 (1968).
- [27] H.R. Bowman, E.K. Hyde, S.G. Thompson et J.C. Jared, *Science*, **151**, p. 562 (1966).
- [28] K. Syassen et W.B. Holzapfel, *Europhys. Conf. Abst.* 1A, **75** (1975).
- [29] W.B. Holzapfel, dans *High Pressure Chemistry*, édité par Kehm et B. Reidel (Boston), p. 177 (1978).
- [30] W.B. Holzapfel, *Rev. Phys. Apply.*, **19**, p. 705 (1984).
- [31] W.B. Holzapfel et W. May, dans *High Pressure Research in Geophysics* édité par M.H. Manghnani et S.I. Akimoto, *Adv. Earth Planetary Sci.*, **12**, p. 73 (1982).

- [32] U. Benedict et C. Dufour, in *High Temperatures-High Pressures, AIRAPT Workshop on the evaluation of High Pressure X Ray Diffraction Data (Karlsruhe)*, **16**, 5, p. 501 (1984).
- [33] S. Dabos-Seignon, thèse de l'Université de Paris VI (1987).
- [34] W.B. Holzapfel, Deutsches Patent P231 2507.7 (1973).
- [35] Y.M. Yan, F. Arrouy, C. Cros, G. Demazeau, High Pressure Research XXVIIIème EHPRG Conference and 1st European Technology Forum, Bordeaux, édité par G. Demazeau, C. Cros, S. Matar, A. Rahm, **8**, p. 519 (1991).
- [36] R. Shirley, in *Crystallographic Computing*, Proceedings of International Summer School, édité par H. Schenk (Oosthoek), p. 221 (1978).
- [37] K. Aoki, O. Shimomura, S. Minomura, J. Phys. Soc. Jpn., **48**, p. 551 (1980).
- [38] T. Takemura, in *High Temperature-High Pressures, AIRAPT Workshop on the evaluation of High Pressure XRay Diffraction Data (Karlsruhe)*, **16**, 5, p. 559 (1984).
- [39] V.B. Grande, H.K. Müller-Bushbaum et M. Schweitzer, Z. anorg. alg. Chem., **428**, p. 120 (1977).
- [40] H. Müller-Bushbaum et W. Wolshlager, Z. anorg. alg. Chem., **414**, p. 76 (1975).
- [41] T. Tokura, H. Tagagi et S. Uchida, Nature, **337**, p. 345 (1989).
- [42] S.W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson et R.B. Schwarz, Physica C, **159**, p. 407 (1989).
- [43] Takayana-Murumachi, Y. Uchida, M. Kobayashi et K. Kato, Physica C, **158**, p. 449 (1989).
- [44] J. Akimitsu, S. Susuki, M. Watanabe et H. Sawa, Jap. J. of Applied Physics, **27**, p. L1859 (1988).
- [45] W.H. Fietz, C.A. Wassilew, D. Ewert, M.R. Dietrich, H. Wühl et D. Hochheimer, Phys. Letters A, **142**, 4-5, p. 300 (1989).
- [46] M.J. Aktar, C.R.A. Catlow, S.M. Clark, W.H. Temmerman, J. Phys. C : Solid State Phys., **21**, p. L917 (1988).
- [47] J. Shu, J. Akella, J.Z. Liu, H.K. Mao, L.W. Finger, Physica C, **176**, p. 503 (1991)

- [48] S. Pei, J.D. Jorgensen, D. G. Hinks, B. Dabrowski, P. Lightfoot et D.R. Richards, *Physica C*, **169**, p. 179 (1990).
- [49] F. Arrouy, C. Cros, G. Demazeau, O. Schulte et W.B. Holzapfel, *Physica C*, **184**, p. 74 (1991).

***DEUXIEME PARTIE***

***INFLUENCE DE L'INSERTION D'ESPECES  
OXYGENEES SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES  
ET PHYSICO-CHIMIQUES DES PHASES T/O ET T'  
DU SYSTEME  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$***

## *INTRODUCTION*

L'étude de l'évolution sous l'effet de la pression de la structure des phases de type T/O et T', telle que nous l'avons reportée dans la première partie de ce mémoire, nous a conduit à nous intéresser aux composés de formule générale  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln}$  = élément des lanthanides) et en particulier au système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Les structures concernées, que nous avons brièvement décrites précédemment, sont non seulement intéressantes du point de vue de leur évolution sous l'effet de la pression, mais aussi en raison des propriétés physico-chimiques qu'elles induisent dans les matériaux correspondants après un traitement dans des conditions oxydantes ou réductrices appropriées. L'objet de la deuxième partie de ce mémoire est précisément l'étude et l'interprétation de l'évolution des propriétés physiques et chimiques des phases de type T/O et T' du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  après traitement

- à l'air à pression atmosphérique,
- sous pression d'oxygène ( $40 \leq P_{\text{O}_2} \leq 1600$  MPa),
- d'oxydation par voie électrochimique.

L'étude sous pression d'oxygène a été réalisée au sein même de notre propre groupe de recherche, dont la spécialisation dans ce domaine est bien connue. L'influence du traitement électrochimique a été étudiée en collaboration avec le Groupe Oxydes à Valence Mixte du Laboratoire de Chimie du Solide.

Après avoir décrit dans un premier chapitre les techniques expérimentales, le deuxième chapitre sera consacré à des rappels généraux et complémentaires sur les structures des phases de formule  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  et les propriétés chimiques et physiques qui en découlent.

Le troisième chapitre portera sur la synthèse et la caractérisation des matériaux concernés, ce qui nous amenera à préciser l'influence de la nature des produits de départ et des conditions de synthèse (température, durée de traitement) sur les limites du domaine de stabilité respectif des solutions solides de type T/O et T'. En effet, au travers des divers travaux réalisés sur le système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , il apparaissait que les conditions de préparation jouent un rôle important sur le domaine de stabilité de ces solutions-solides [1-5].

Le quatrième chapitre sera relatif à l'étude de l'influence de hautes pressions



Le quatrième chapitre sera relatif à l'étude de l'influence de hautes pressions d'oxygène sur le domaine précédemment défini, d'une part, et sur la structure et les propriétés physiques des phases de type T/O, d'autre part. En effet, il avait été montré que la phase T' pour les compositions  $x = 0,60$  et  $0,70$  se transformait sous l'effet de la pression en une phase de type T/O [4]. Par ailleurs, il avait été observé que la substitution d'un élément divalent au lanthane dans la solution solide  $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$  de structure T, entraîne l'apparition d'un comportement supraconducteur de type p pour  $0 \leq x < 0,40$  et  $y = 0,15$  [6] et pour  $0 < x < 0,3$  et  $y = 0,20$  [7], avec une température critique inférieure à 40 K, diminuant avec  $x$ . De plus, le domaine de composition de la solution solide supraconductrice avait été étendu jusqu'à  $x = 0,80$  par un traitement sous pression d'oxygène [8] et jusqu'à  $x = 1$  par fluoration [9].

Le traitement sous pression d'oxygène appliqué aux phases de type T/O du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$  n'ayant conduit qu'à l'observation d'une supraconductivité de type filamentaire, une autre méthode a été testée, en vue d'une oxydation "à coeur" des matériaux étudiés : l'oxydation par voie électrochimique, développée au laboratoire par A. Wattiaux *et al.* [10,11]. Le cinquième chapitre aura trait à la définition d'un protocole d'oxydation par voie électrochimique des phases T/O du système concerné.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'étude des propriétés structurales, chimiques et physiques de ces phases après oxydation par voie électrochimique et mettra en évidence la complémentarité des deux techniques d'oxydations mises en oeuvre dans ce travail.

***CHAPITRE I***  
***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

## *1.1. Technique d'élaboration des matériaux étudiés*

### *1.1.1. Méthode de préparation à l'air et à pression atmosphérique*

Les produits de départ utilisés correspondent aux chlorures hydratés  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) et  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de très haute pureté (99,99 %).

Ces chlorures pris en proportions stoechiométriques sont dissous dans l'eau distillée. La solution obtenue est ensuite rapidement additionnée à une solution de carbonate de potassium, telle que le pH final soit voisin de 9. Le précipité bleu ainsi formé est alors filtré puis lavé abondamment avec de l'eau ; le produit de cette filtration est alors ajouté à une grande quantité d'eau distillée (environ 100 litres par mole de produit). Il est ensuite désaggloméré par une agitation mécanique violente puis soumis à l'action des ultrasons. On laisse alors décanter la solution pendant 15 à 45 min. Cette décantation permet d'une part d'éliminer le chlorure de potassium résiduel emprisonné dans les agglomérats formés lors de la coprécipitation et d'autre part d'obtenir de fines particules de taille homogène et très réactives. Après filtration puis lavage à l'eau distillée, le mélange est séché à l'air à  $110^\circ\text{C}$  pendant 5 heures, ce qui conduit à la formation des hydroxy-carbonates des trois cations  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

Après broyage, la poudre bleue obtenue est calcinée à l'air à une température supérieure ou égale à  $800^\circ\text{C}$  pendant 15 à 48 heures, ce qui entraîne la réaction entre les oxydes résultant de la décomposition thermique. La synthèse s'achève par une trempe à l'air. Le produit final est constitué de petits grains submicroniques de taille homogène (Fig. II.1).

Afin de vérifier que la co-précipitation des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  est totale, le filtrat récupéré a été séparé en deux parties de manière à effectuer deux analyses complexométriques par EDTA :

- le premier en présence d'orangé de xylénol qui permet de vérifier l'absence de lanthane ou de néodyme,
- le deuxième en présence de murexide pour mettre en évidence les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Fig. II.1. :**  
Cliché de microscopie électronique à balayage de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$   
après synthèse par co-précipitation des hydroxy-carbonates.  
**[ 1  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  ]**

D'une manière générale, ces analyses n'ont pas révélé la présence des ions recherchés, ce qui implique que la co-précipitation peut être considérée comme totale. De plus, sur les produits calcinés, une analyse quantitative des ions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  à l'aide d'une microsonde électronique a montré une bonne concordance entre les résultats attendus et les résultats expérimentaux, aux erreurs près estimées à  $\pm 0,03$  (Tab. II.1).

**TABLEAU II.1**  
Résultats de l'analyse quantitative par micro-sonde électronique  
des ions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$

Composition attendue	Fraction molaire exp. de lanthane	Fraction molaire exp. de néodyme	Fraction molaire exp. de cuivre
$\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$	1,83	0,20	0,98
$\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$	1,74	0,29	0,96
$\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_4$	1,60	0,40	0,99
$\text{La}_{0,90}\text{Nd}_{1,10}\text{CuO}_4$	0,88	1,11	0,96

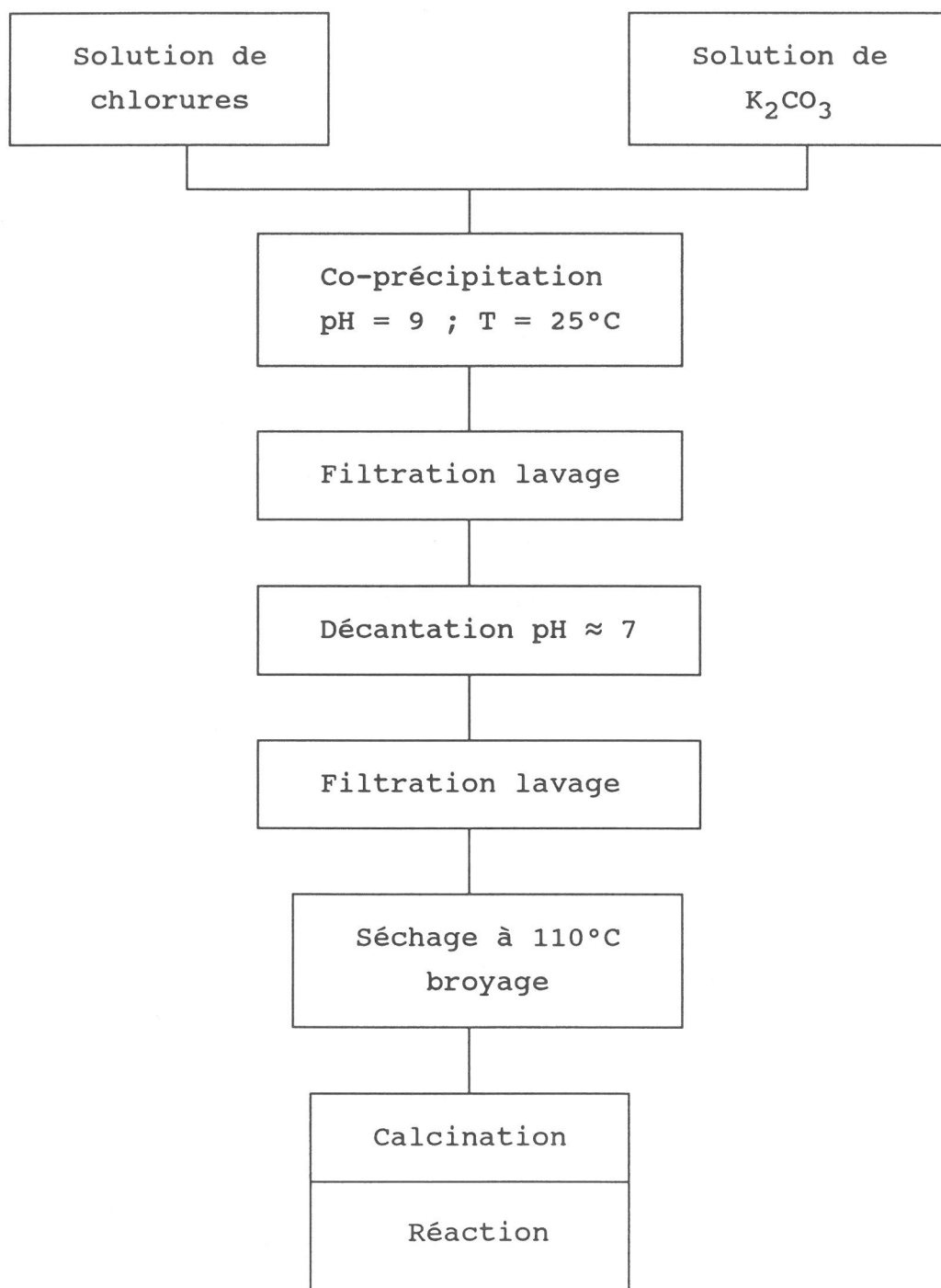
Un schéma synoptique résumant la méthode d'élaboration par co-précipitation est donné à la figure II.2.

#### Obtention de céramiques

Les produits obtenus ont été compactés sous forme de pastille ( $\phi = 8$  mm,  $e \approx 2$  mm,  $m \approx 0,4$  g) sous une pression uniaxiale de 150 MPa et frittés dans les conditions reportées au tableau II.2. Ce traitement a permis d'obtenir des céramiques de bonne tenue mécanique, dont la compacité était comprise entre 70 et 90 %.

**TABLEAU II.2**  
Conditions de frittage

Température initiale	25°C
1ère vitesse de montée	15°C/min
Température de palier	800°C
2ème vitesse de montée	1°C/min
Température de frittage	1000°C
Durée du traitement	15h



**Fig. II.2 :**  
Schéma synoptique d'élaboration des produits par co-précipitation

### *1.1.2 Traitement sous haute pression d'oxygène*

Ce traitement consiste à appliquer une pression d'oxygène (l'appareillage a été décrit par ailleurs [12]) pouvant atteindre 150 MPa à une température de 800°C. Il est réalisé en deux étapes :

- tout d'abord sur les échantillons de départ pulvérulents, ce qui permet une homogénéisation de la composition en oxygène au sein des matériaux,
- ensuite sur les produits oxydés mis sous forme de pastille ( $\phi = 5$  mm,  $e \approx 1,5$  mm,  $m \approx 0,2$  g).

Chacun de ces traitements s'achève par un refroidissement à une vitesse de 200°C par heure environ, la pression d'oxygène étant fixée par la température.

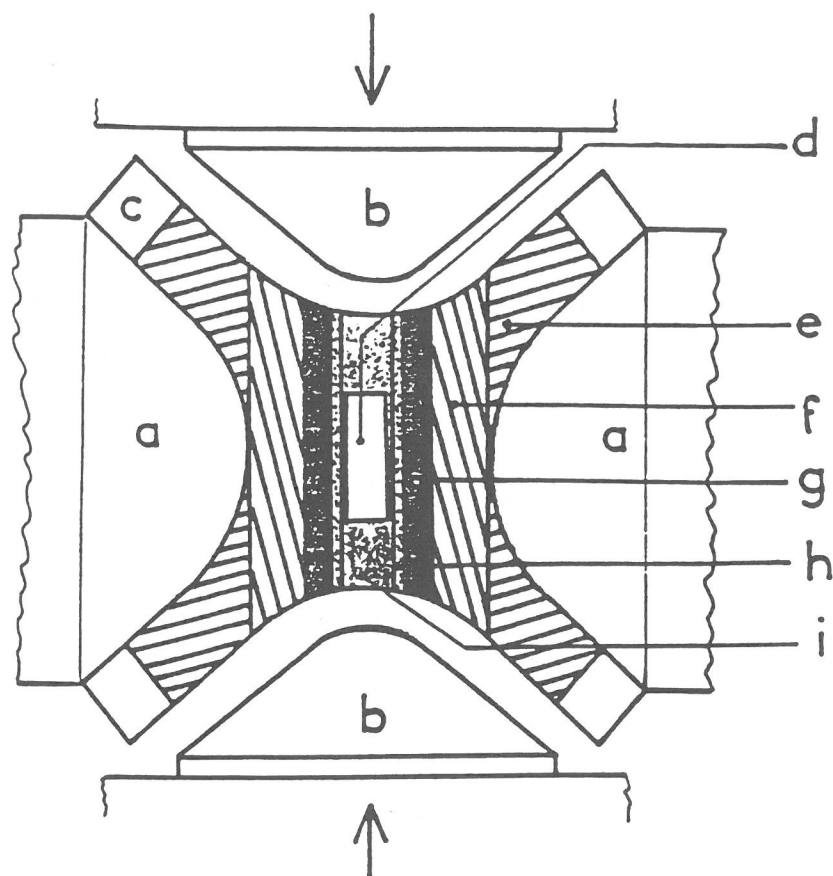
### *1.1.3. Traitement d'oxydation en milieu solide dans un appareillage de type "belt"*

Ce traitement est basé sur la décomposition *in situ* de  $\text{KClO}_3$ , selon la réaction suivante :



Il consiste à chauffer l'échantillon en phase solide à une température pouvant varier entre 1000 et 1300°C pendant 10 minutes en présence de  $\text{KClO}_3$ , sous des pressions comprises entre 1,6 et 8 GPa, générées au sein d'un appareillage de type "belt". Un refroidissement rapide achève le traitement.

Un schéma de la cellule réactionnelle est donné à la figure II.3. Après broyage des produits, le chlorure de potassium formé lors de la réaction de décomposition de  $\text{KClO}_3$  est éliminé par un lavage à l'eau distillée. Dans le but d'élaborer des pastilles contenant le moins possible de chlorure de potassium, nous avons effectué un deuxième traitement dans les mêmes conditions de température et de pression. Il consiste à intercaler la poudre déjà traitée, et préalablement compactée, entre deux petites pastilles de  $\text{KClO}_3$ . Cette manipulation est réalisée dans une capsule en platine qui est introduite dans la cellule réactionnelle.



**Fig. II.3 :**

Schéma de la cellule réactionnelle au sein de l'appareillage de type "belt".

- a) Enceinte annulaire en carbure de tungstène,
- b) Pistons en carbure de tungstène,
- c) Anneaux de téflon,
- d) Capsule en platine contenant le mélange de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{KClO}_3$ ,
- e) et f) Pièces en pyrophyllite,
- g) Micro-four en carbone,
- h) Tube en alumine biscuitée,
- i) Bouchons d'oxyde de lanthane.



## *1.2. Techniques de caractérisation des échantillons*

### *1.2.1. Analyse radio-cristallographique*

#### *1.2.1.1. Spectres de diffraction des rayons X sur poudre*

Les différents échantillons ont été identifiés par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'un spectrogoniomètre X (Philips type PW50) utilisant une géométrie de Bragg-Brentano, qui permet des enregistrements lents en mode pas à pas de  $0,02^\circ$  utilisant un temps de comptage de 40 secondes par pas.

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir des spectres obtenus à l'aide d'un spectromètre à chambre de Guinier, le silicium étant utilisé comme étalon interne. Ils ont été affinés grâce à un programme informatique basé sur la méthode des moindres carrés.

#### *1.2.1.2. Affinement des données structurales par la méthode des profils de Rietveld appliquée à la diffraction des rayons X sur poudre*

Des affinements par la méthode des profils de Rietveld ont été réalisés à partir des diffractogrammes enregistrés comme ci-dessus indiqué, pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $10$  et  $110^\circ$ . Afin de minimiser les orientations préférentielles des cristallites, nous avons effectué un broyage fin ( $\leq 0,25 \mu\text{m}$ ) et un soupoudrage aléatoire sur la surface d'une couche plane du même échantillon.

La méthode de profils de Rietveld permet d'affiner les valeurs des paramètres structuraux d'un échantillon polycristallin à partir de son spectre de diffraction des rayons X en minimisant, par la méthode des moindres carrés, la fonction suivante :

$$M = \sum_i W_i (y_{i(\text{calc})} - y_{i(\text{obs})})^2$$

dans laquelle :

$W_i$  est le poids statistique de chaque comptage,

$y_{i(\text{obs})}$  est le nombre de coups observé pour l'angle  $2\theta$ ,

$y_{i(\text{calc})}$  est le nombre de coups calculé pour l'angle  $2\theta$ .

La minimisation de cette fonction conduit à l'affinement des paramètres suivants :

- les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation, facteur d'agitation thermique isotrope),
- les paramètres de profils de raies,
- les paramètres relatifs au fond continu.

La qualité de l'affinement est évaluée à partir de trois facteurs de confiance calculés après chaque cycle :

- le résidu pondéré du spectre traduisant la convergence de l'affinement

$$R_{WP} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i W_i (y_{i(\text{calc})} - y_{i(\text{obs})})^2}{\sum_i W_i |y_{i(\text{obs})}|^2}},$$

- le résidu du spectre :

$$R_P = 100 \times \frac{(\sum_i |y_{i(\text{calc})} - y_{i(\text{obs})}|)}{\sum_i y_{i(\text{obs})}},$$

- le résidu de Bragg, permettant de comparer les intensités de réflexions obtenues par les expressions théoriques à celles provenant de l'intégration des valeurs observées :

$$R_I = 100 \times \frac{(\sum_j |I_{j(\text{obs})} - I_{j(\text{calc})}|)}{\sum_j |I_{j(\text{obs})}|},$$

où  $I_j$  est l'intensité intégrée pour la réflexion  $j$ .

Le logiciel de calcul utilisé est le programme DBW25 de Young et Wiles [13]. Dans un premier temps, le facteur d'échelle et le décalage de zéro  $\Delta 2\theta$  sont affinés, puis les

paramètres de fond continu, les paramètres de maille, les positions atomiques, les paramètres de profils de raies et enfin les facteurs d'agitation thermique sont libérés.

### I.2.1.3. Microscopie électronique à transmission (T.E.M.) haute résolution

Les études par microscopie électronique à transmission ont été effectuées en collaboration avec F. Weill, à l'aide d'un appareil de type JEOL 2000 FX équipé d'un porte échantillon à double inclinaison ( $\pm 40^\circ$ ) pouvant être refroidi à une température proche de celle de l'azote liquide.

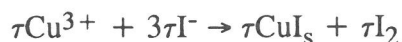
L'échantillon sous forme d'une poudre finement broyée est mis en suspension dans l'alcool, dont une goutte est déposée sur la membrane en carbone du porte-objet.

### *I.2.2. Etude analytique. Détermination du taux de cuivre trivalent*

Le degré d'oxydation moyen du cuivre a été déterminé par dosage iodométrique. Le taux de cuivre trivalent  $\tau$  a été évalué en tenant compte de l'écart par rapport à 2 du degré d'oxydation global.

Une masse de produit de 100 mg environ, pesée à 0,1 mg près, est dissoute en présence d'un excès d'iodure de potassium à 0,6 mole/l ( $V \approx 10$  ml) en milieu acide (2 à 3 ml d'acide chlorhydrique concentré). L'iode ainsi libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium (0,1 N) en présence d'empois d'amidon.

Dans le cas des composés de formulation  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_{1-\tau}^{2+}\text{Cu}^{3+}_\tau\text{O}_{4+\delta}$ , où  $\tau$  représente la fraction molaire de  $\text{Cu}^{3+}$  et  $\delta$  l'écart à la stoechiométrie en oxygène ( $\delta = \tau/2$ ), les réactions d'oxydo-réduction sont les suivantes :



La valeur de  $\tau$  est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\tau = \frac{M_0\text{MV} - 1000\text{ m}}{1000\text{ m} - 8\text{ MV}},$$

dans laquelle :

- $m$  représente la masse (en g) de l'échantillon à doser,
- $M_0$  la masse molaire (en g) du produit stoechiométrique  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ,
- $M$  la molarité de la solution de thiosulfate de sodium,
- $V$  le volume équivalent obtenu lors du dosage (ml).

La valeur de l'écart à la stoechiométrie en oxygène,  $\delta$ , a été déduite de ce dosage à partir de la relation :  $\delta = \tau/2$ , en supposant que les atomes d'oxygène interstitiels sont sous forme de  $\text{O}^{2-}$ , et que le rapport  $(\text{La}, \text{Nd})/\text{Cu} = 2$  est respecté.

### *1.2.3. Mesures électriques*

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en courant continu selon la méthode dite des "quatre pointes alignées" [14], sur des pastilles frittées, en fonction de la température ( $4,2 \leq T \leq 300 \text{ K}$ ).

### *1.2.4. Mesures magnétiques*

Deux types d'appareils ont été utilisés pour étudier l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique :

- un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner (VSM) [15], qui mesure l'aimantation  $M$  de l'échantillon en fonction du champ appliqué ( $0 \leq H \leq 2\text{T}$ ) à une température donnée ( $4,2 \leq T \leq 300 \text{ K}$ ),
- un susceptomètre basé sur le principe du pendule vertical à rattrapage de zéro automatique (DSM8) [16], qui mesure la susceptibilité de l'échantillon en fonction de la température ( $4,2 \leq T \leq 300 \text{ K}$ ) dans des champs magnétiques pouvant atteindre 1,8 T.

## *1.3. Techniques de traitement électrochimique*

Les diverses techniques électrochimiques utilisées dans ce travail ont été décrites par ailleurs [17]. Une description sommaire en est faite ci-après.

### *1.3.1. Cellule électrochimique*

La cellule est composée de deux compartiments cylindriques en verre séparés par un fritté qui assure l'échange des ions par migration et qui permet le passage d'un courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Ce montage comporte trois électrodes :

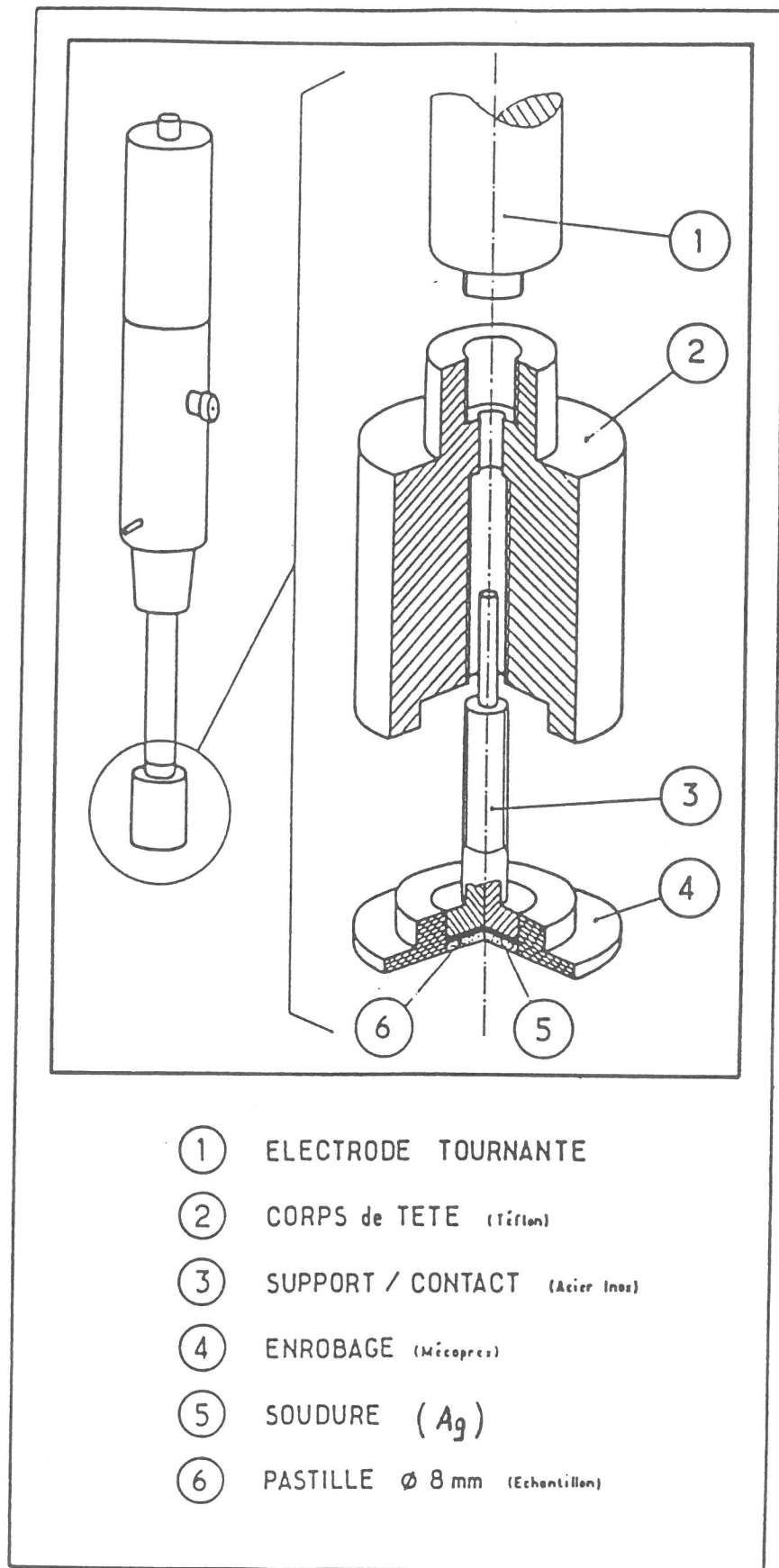
- une électrode de travail (E.T.),
- une électrode de référence (E.R.),
- une électrode auxiliaire ou contre-électrode (C.E.).

#### *1.3.1.1. Electrode de travail (E.T.)*

L'électrode de travail est une électrode à disque tournant dont la vitesse de rotation est réglable entre 100 et 5000 tours par minute (Fig. II.4). Elle est équipée d'un embout cylindrique en laiton démontable sur lequel est fixé le matériau à étudier sous forme de céramique. Le contact est assuré par de la laque d'argent et l'ensemble est enrobé dans une résine thermdurcissable afin de garantir l'étanchéité et d'éviter tout effet de bord. Un polissage rigoureux permet d'obtenir une surface plane et reproductible.

#### *1.3.1.2. Electrode de référence (E.R.)*

L'électrode de référence est une électrode à oxyde de mercure  $\text{HgO}$  utilisant le couple oxydoréducteur  $\text{Hg}/\text{HgO}$ , qui est stable en milieu fortement basique. A  $\text{pH} = 14$  et à température ambiante ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), le potentiel théorique d'équilibre est :  $E_{\text{th}} = + 0,098 \text{ V/E.S.H.}$  (Electrode Standard à Hydrogène). Tous les potentiels cités dans ce travail seront déterminés par rapport à cette valeur de référence  $E_{\text{th}}$ .



**Fig. II.4 :**  
Schéma de l'électrode de travail.

### I.3.1.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode (C.E.)

L'électrode auxiliaire est une électrode en or, qui est facilement polarisable et stable dans l'électrolyte utilisé. Sa surface est importante par rapport à celle de l'électrode de travail ( $S_{C.E.}/S_{E.T.} > 10$ ). Cela permet de minimiser les phénomènes électrochimiques qui s'y produisent par rapport à ceux qui se déroulent au niveau de l'électrode de travail.

### *I.3.2. L'électrolyte*

Les diverses études ont été réalisées dans une solution électrolytique d'hydroxyde de potassium KOH de concentration égale à 1 mole/l. Cette solution a été préparée à partir d'une solution de KOH 9M et d'eau distillée très pure, dont la résistance est supérieure à 1 MΩ. Elle a été titrée par dosage volumétrique à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 1M en présence de bleu de bromothymol.

### *I.3.3. La chaîne électrochimique de mesure*

Elle est constituée :

- d'un potentiostat permettant de maintenir fixe soit le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mode potentiostatique et chronoampérométrie), soit l'intensité (mode intensiostatique ou galvanostatique, et chronopotentiométrie) entre l'électrode de travail et la contre-électrode ;
- d'un pilote automatique permettant une variation linéaire du potentiel ou du courant en fonction du temps (mode potentiodynamique ou galvanodynamique). La vitesse de balayage est réglable de 0,0015 à 6 V.min<sup>-1</sup>.

Les courbes voltampérométriques (I,E) ont été réalisées en mode potentiodynamique. La valeur du potentiel de repos  $E_{I=0}$  ou  $E_{OCV}$  a été déterminée en circuit ouvert.

Aucune correction de chute ohmique n'a été effectuée lors du tracé des courbes voltampérométriques.

## **CHAPITRE II**

**GENERALITES SUR LES COMPOSES  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$   
( $\text{Ln}$  = ELEMENT DES LANTHANIDES)  
CRITERES STRUCTURAUX DE STABILITE DES  
PHASES DE TYPE T/O et T'**



## II.1. Stabilité structurale des phases $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ . Corrélation entre la structure et les propriétés physico-chimiques

En fonction de la taille de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  concerné, les oxydes doubles  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln}$  = élément des Lanthanides) cristallisent selon deux structures différentes, l'une de type T/O ( $\text{Ln} = \text{La}$ ) - qui dérive de celle de  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , elle-même désignée par T -, l'autre de type T'. Ces deux structures ont été décrites et représentées au paragraphe IV.1. - première partie.

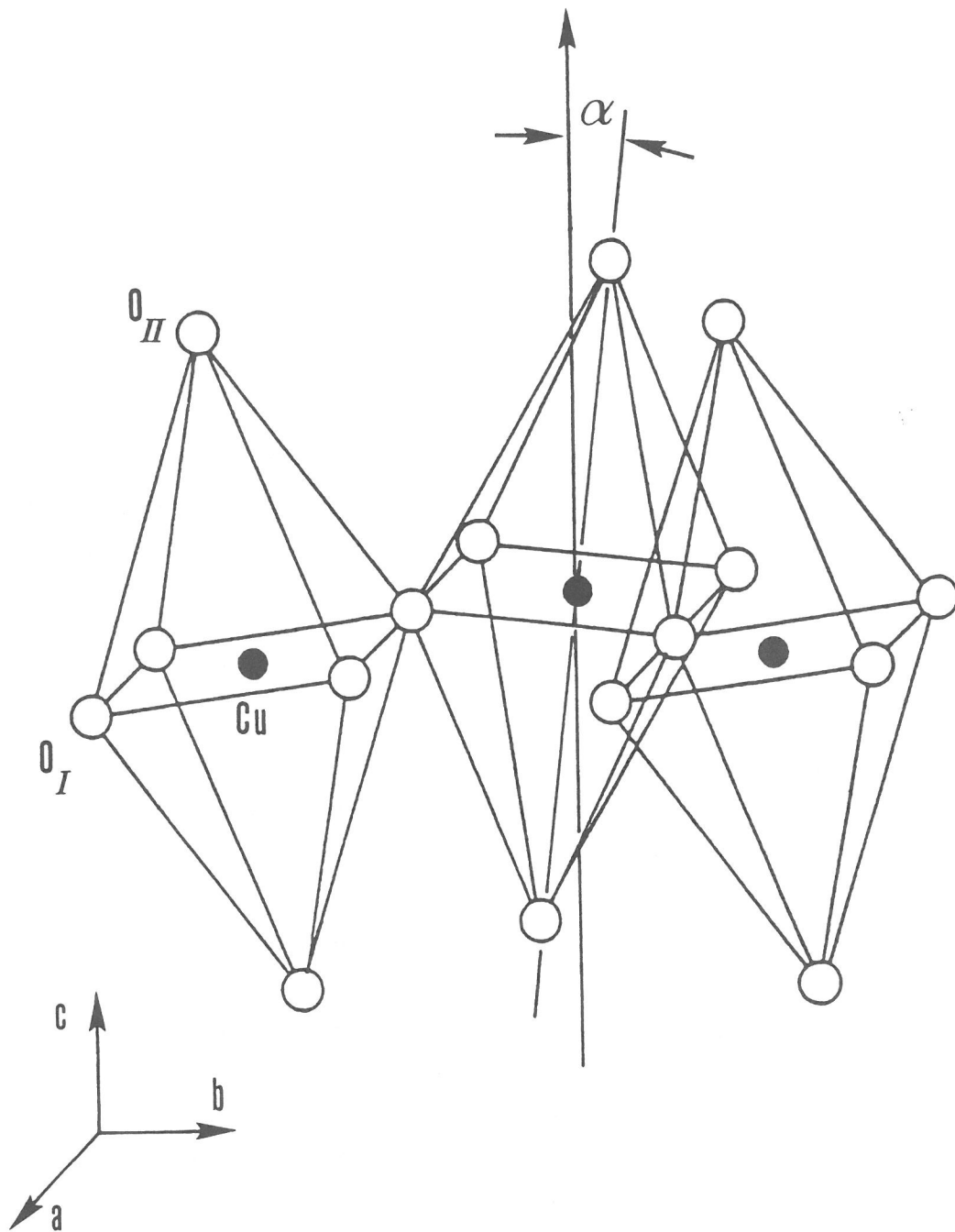
La stabilité d'une structure de type T peut être évaluée à partir du facteur de tolérance défini par Goldsmidt dans le cas des structures de type perovskite  $\text{ABO}_3$  et extrapolé aux composés  $\text{A}_2\text{BO}_4$  de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , dont la parenté avec les précédentes est bien connue. Le facteur de tolérance s'exprime par la relation :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O),$$

dans laquelle  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des éléments A, B et O concernés d'après la table de Shannon [18]. L'arrangement structural pour lequel les ions A et B, considérés comme des sphères rigides, occupent tout l'espace libre de leur polyèdre de coordination correspondent à  $t = 1$ . Il implique que les deux cations A et B aient des rayons ioniques compatibles avec leurs sites d'accueil dans le réseau oxygéné.

Dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , l'ion  $\text{La}^{3+}$  a un rayon ionique inférieur à la valeur idéale par rapport à l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  (1,216 Å [18] au lieu de 1,61) et le facteur de tolérance  $t$  est nettement inférieur à 1 ( $t = 0,868$ ). Dans l'édifice cristallin formé, il existe à la fois des tensions dans les couches  $\text{La}_2\text{O}_2$  en raison du déficit de taille de l'ion  $\text{La}^{3+}$  et des compressions dans les couches  $\text{CuO}_2$  à cause de l'excès de taille de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par rapport à  $\text{La}^{3+}$  [2]. Ces diverses contraintes confèrent à  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  des propriétés structurales, chimiques et physiques particulières.

Sur le plan structural, un basculement coopératif des octaèdres  $\text{CuO}_6$  autour de l'axe  $a_{\text{orth}}$  dans la direction  $b_{\text{orth}}$  apparaît (Fig. II.5). Il permet de diminuer les compressions équatoriales dans les couches  $\text{CuO}_2$  et entraîne une distorsion orthorhombique avec passage de groupe spatial  $I4/\text{mmm}$  au groupe spacial  $\text{Bmab}$ . Cette distorsion diminue avec la température pour disparaître vers 250°C. En outre, les octaèdres  $\text{CuO}_6$  présentent un allongement dû à l'effet Jahn Teller induit par la configuration électronique du cuivre II ( $t^6_2g d^2_{z^2} d^1_{x^2-y^2}$ ).



**Fig. II.5. :**  
Représentation schématique du basculement des octaèdres  $\text{CuO}_6$  au sein de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

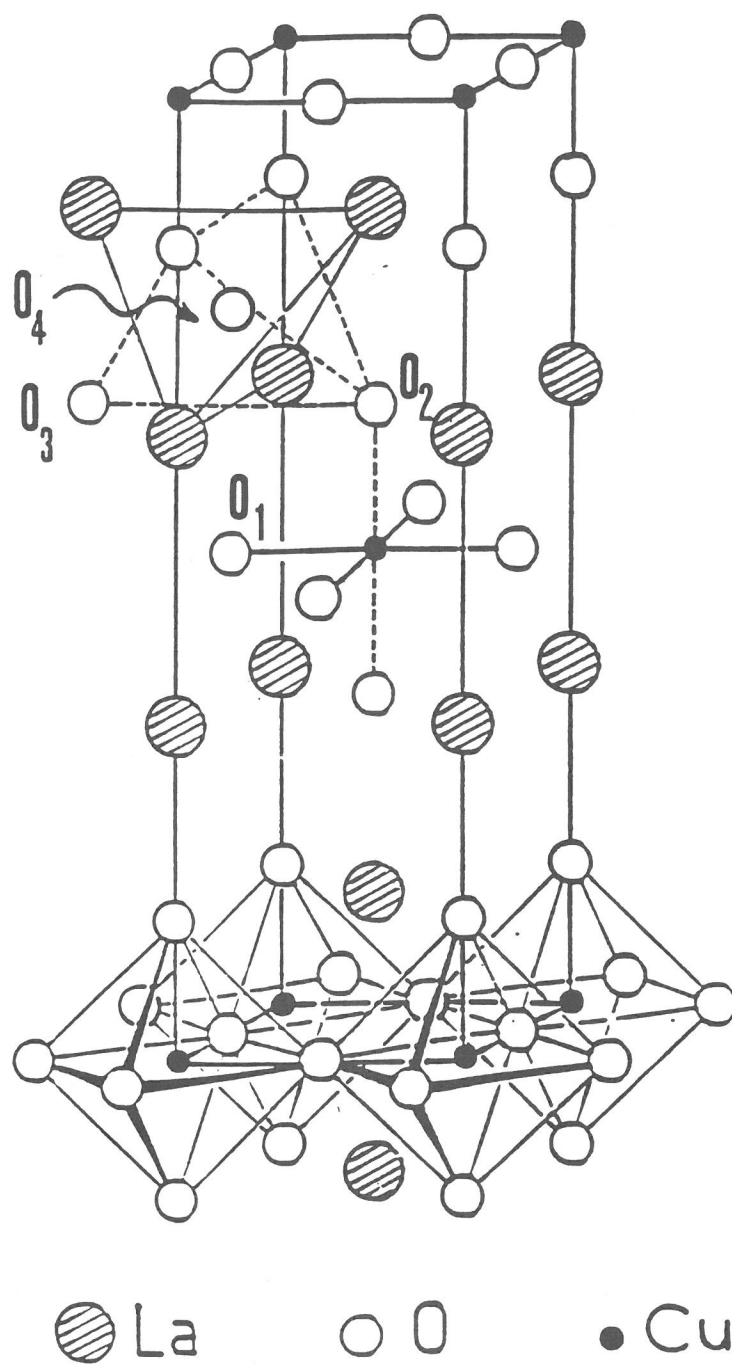
Sur le plan des propriétés chimiques, les tensions dans les couches  $\text{La}_2\text{O}_2$  sont partiellement relâchées grâce à l'insertion d'espèces oxydantes dans les sites tétraédriques formés par les ions  $\text{La}^{3+}$  (Cf. Fig. II.6) [19], qui sont normalement inoccupés ou par la substitution d'un élément divalent de plus grande taille, par exemple :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Cela conduit dans les deux cas à l'oxydation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^{3+}$ , qui entraîne une augmentation du facteur de tolérance et par conséquent une diminution des compressions équatoriales dans les plans  $\text{CuO}_2$  ( $r_{\text{Cu}^{3+}} < r_{\text{Cu}^{2+}}$ ). Il en résulte ainsi un redressement des octaèdres le long de l'axe  $c$  voire même la disparition de la distorsion orthorhombique dans le cas des phases  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ).

Sur le plan des propriétés physiques, un comportement supraconducteur de type  $p$  a été mis en évidence au-dessous de 40 K grâce à la formation d'une valence mixte  $\text{Cu(II)-Cu(III)}$  au sein des couches  $\text{CuO}_2$ , dans lesquelles se développe la supraconductivité. Cette valence mixte peut être obtenue de diverses façons:

- par substitution d'un élément monovalent ou divalent au lanthane, par exemple  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ... [20-22] ;
- par insertion d'oxygène soit sous pression d'oxygène [23,24], soit par voie électrochimique en milieu alcalin [25,26] ;
- par insertion d'ions  $\text{F}^-$  sous pression de fluor [27,28].

Pour des composés  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  autres que  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , le facteur de tolérance correspondant est inférieur à 0,86. Les contraintes précédemment évoquées deviennent trop importantes et entraînent la formation d'une structure légèrement différente,  $T'$ , dans laquelle les ions  $\text{O}^{2-}$  apicaux de l'octaèdre  $\text{CuO}_6$  sont déplacés au centre des tétraèdres formés par les ions  $\text{Ln}^{3+}$  au sein des couches  $\text{Ln}_2\text{O}_2$ . Il en résulte la formation de couche de type fluorine à la place des couches de type  $\text{NaCl}$  (Cf. paragraphe IV.1, 1ère partie). Contrairement à  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , les couches  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  sont ainsi en compression, alors que les plans  $\text{CuO}_2$  sont en tension [2]. Les propriétés physico-chimiques qui en découlent, sont les suivantes :

- sur le plan des propriétés chimiques, les tensions dans les plans  $\text{CuO}_2$  sont relâchées grâce à la formation d'ion  $\text{Cu}^+$  ( $r_{\text{Cu}^+} > r_{\text{Cu}^{2+}}$ ) ;
- sur le plan des propriétés physiques, le remplacement partiel des ions trivalents  $\text{Ln}^{3+}$  par des ions tétravalents tels que  $\text{Ce}^{4+}$  ou  $\text{Th}^{4+}$  induit, après un traitement réducteur approprié, une supraconductivité de type  $n$  ( $T_c \leq 28$  K), grâce à l'apparition d'une valence mixte  $\text{Cu(I)-Cu(II)}$  [29-31].



**Fig. II.6 :**  
Localisation de l'oxygène interstitiel  $\text{O}_4$  au sein de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

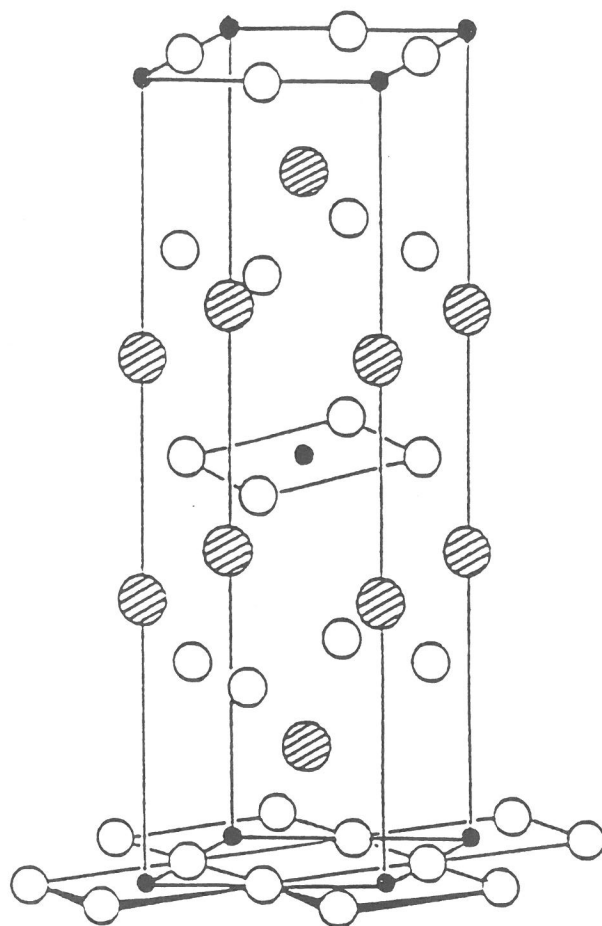
Dans le cas des oxydes mixtes  $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$ , la substitution progressive d'ions de plus petite taille au lanthane conduit à la formation de deux solutions solides, l'une de type T/O pour de faibles valeurs de  $x$ , l'autre de type T'. Dans certains cas particuliers, lorsque la taille de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  est suffisamment différente de celle de  $\text{La}^{3+}$ , par exemple dans le cas de  $\text{Ln} = \text{Dy}$  et  $\text{Tb}$  [3,30] et pour  $x$  voisin de 1, une structure intermédiaire entre les variétés T/O et T' a été observée. Elle est désignée par  $\text{T}^*$  et elle comporte des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinence 5 (Cf. paragraphe IV.1, 1ère partie). De plus, la substitution d'un élément divalent à l'un des lanthanides dans la solution solide  $\text{La}_{2-x-y}\text{Ln}_x\text{A}_y\text{CuO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) de structure  $\text{T}^*$  permet d'induire un comportement supraconducteur de type p ( $T_c \leq 28 \text{ K}$ ) [33].

Le domaine de stabilité de la solution solide de type T/O dans le cas des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$  peut être déterminée à partir du facteur de tolérance correspondant. Sur la base de nombreux travaux réalisés sur les phases de structure T, T/O et T', il a été montré que le passage de la structure T/O à la structure T' apparaît pour une valeur de  $t$  inférieure à 0,866 [3]. La contraction lanthanidique entraînant une diminution du facteur de tolérance, il n'est donc pas étonnant d'observer que le domaine de solution solide de structure T/O diminue lorsque le numéro atomique de l'élément Ln augmente. Par exemple, après traitement à l'air, la structure T/O reste stable jusqu'à  $x = 0,50$  dans le cas du praséodyme [34] et jusqu'à 0,35 dans le cas du néodyme [35].

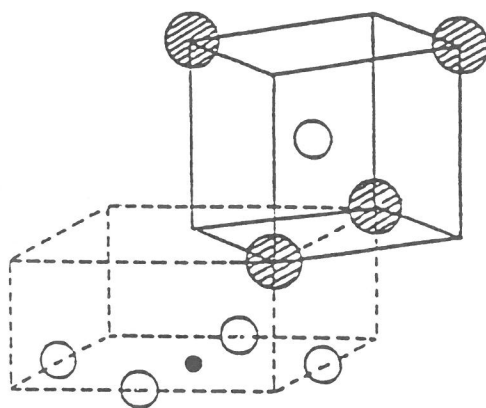
## ***II.2. Proposition d'un critère de stabilité pour les phases de type T' : définition d'un facteur $t'$***

De la même manière que pour les phases  $\text{A}_2\text{BO}_4$  de structure T et T/O, on peut définir un facteur,  $t'$ , permettant d'évaluer la stabilité des phases  $\text{A}_2\text{BO}_4$  de structure T' [36]. Ce facteur  $t'$  traduit, de la même façon que précédemment, l'idéalité de la taille des ions  $\text{A}^{3+}$  et  $\text{B}^{2+}$  entre eux et par rapport à la dimension des sites d'accueil du réseau oxygéné. Conformément à la figure II.7, la formation de la structure T' nécessite que les tétraèdres formés par les ions  $\text{A}^{3+}$ , dans lesquels se situe la moitié des atomes d'oxygène, soient réguliers et de longueur d'arête égale à 2 ( $r_B + r_O$ ). Dans ces conditions, un calcul simple montre que la distance entre l'ion  $\text{A}^{3+}$  et l'ion  $\text{O}^{2-}$ , au sein de ce tétraèdre, est égale à :

$$(r_A + r_O) = \sqrt{3}/\sqrt{2} (r_B + r_O)$$



structure  $T'$   
(type  $Nd_2CuO_4$ )



**Fig. II.7 :**  
Structure idéalisée de type  $T'$ .

On peut ainsi définir le facteur suivant :

$$t' = \sqrt{2}/\sqrt{3} \cdot (r_A + r_O)/(r_B + r_O) ,$$

A partir des expressions de  $t$  et  $t'$ , et en supposant que les ions  $A^{3+}$  et  $B^{2+}$  sont respectivement dans un même environnement, on obtient la relation suivante :

$$t / t' = \sqrt{3}/2 = 0,866$$

Ceci signifie qu'à une valeur de  $t'$  égale à 1 correspond une valeur de  $t$  égale à 0,866. Or, c'est précisément pour une valeur de  $t$  très proche de 0,866 que se produit le passage de la structure de type T/O à celle de type T' dans les composés  $La_{2-x}Ln'_xCuO_4$  [3].

Dans le cas des phases T', les ions  $Ln^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  se situent respectivement dans des sites de coordinence 8 et 4, ce qui implique que le facteur  $t'$  doit donc être calculé à partir des rayons ioniques (selon ref. [18]) correspondant à de tels environnements. Les valeurs ainsi obtenues du facteur  $t'$  pour quelques phases  $Ln_2CuO_4$  sont reportées au tableau II.3. Lorsque  $t'$  est supérieur à 0,99 la structure T' est stable, alors qu'au-dessous de cette valeur on observe des phases de type  $Ln_2Cu_2O_5$  (perovskites lacunaires) [37]. Toutefois, on peut noter qu'à partir de  $Ln = Tb$ , bien que le facteur  $t'$  soit compris entre 1,01 et 0,99, il est nécessaire d'utiliser des hautes pressions pour synthétiser les phases de type T' correspondantes, alors qu'on aurait pu s'attendre sur la base des valeurs de  $t'$  à ce qu'elles soient très stables [38,39]. Ceci est dû au fait que contrairement à ce que nous avons supposé le tétraèdre formé d'ions  $Ln^{3+}$  n'est jamais régulier et le parallélépipède dans lequel il se trouve inscrit, est aplati suivant l'axe  $c$  (Fig. II.7). Le site dans lequel se place l'oxygène dans les phases T' devient donc de plus en plus étroit étant donné que la taille de l'élément de terre rare  $Ln$  diminue.

Le facteur  $t'$  que nous avons défini donne donc une indication sur les conditions de formation des structures de type T'. Il n'est toutefois qu'approximatif, dans la mesure où la géométrie des sites considérés n'est pas idéale.

TABLEAU II.3

Facteur de stabilité  $t$  et  $t'$  pour les composés  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ 

Composé	Type	$t$	$t'$	Condition de synthèse
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	T/O	0,868	1,061	$P_{\text{atm}}/1050^\circ\text{C}$
$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$	T'	0,856	1,047	$P_{\text{atm}}/1050^\circ\text{C}$
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	T'	0,851	1,040	$P_{\text{atm}}/1050^\circ\text{C}$
$\text{Sm}_2\text{CuO}_4$	T'	0,841	1,027	$P_{\text{atm}}/1100^\circ\text{C}$
$\text{Eu}_2\text{CuO}_4$	T'	0,837	1,022	$P_{\text{atm}}/1100^\circ\text{C}$
$\text{Gd}_2\text{CuO}_4$	T'	0,832	1,017	$P_{\text{atm}}/1100^\circ\text{C}$
$\text{Tb}_2\text{CuO}_4$	T'	0,828	1,011	$P = 6-8 \text{ GPa}/1000^\circ\text{C}$
$\text{Dy}_2\text{CuO}_4$	T'	0,824	1,006	$P = 6-8 \text{ GPa}/1000^\circ\text{C}$
$\text{Ho}_2\text{CuO}_4$	T'	0,820	1,001	$P = 6-8 \text{ GPa}/1000^\circ\text{C}$
$\text{Er}_2\text{CuO}_4$	T'	0,817	0,996	$P = 6-8 \text{ GPa}/1000^\circ\text{C}$
$\text{Tm}_2\text{CuO}_4$	T'	0,814	0,992	$P = 9 \text{ GPa}/1200^\circ\text{C}$
$\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	Perovskite lacunaire	0,810	0,988	$P_{\text{atm}}/1000^\circ\text{C}$
$\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	"	0,807	0,985	$P_{\text{atm}}/1000^\circ\text{C}$



### **CHAPITRE III**

**INFLUENCE DE LA METHODE DE SYNTHÈSE SUR  
LE DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTÈME  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  
 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . ETUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES,  
CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES PHASES DE CE  
SYSTÈME**

### ***III.1. Etude du système $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ par synthèse à l'air à partir des oxydes***

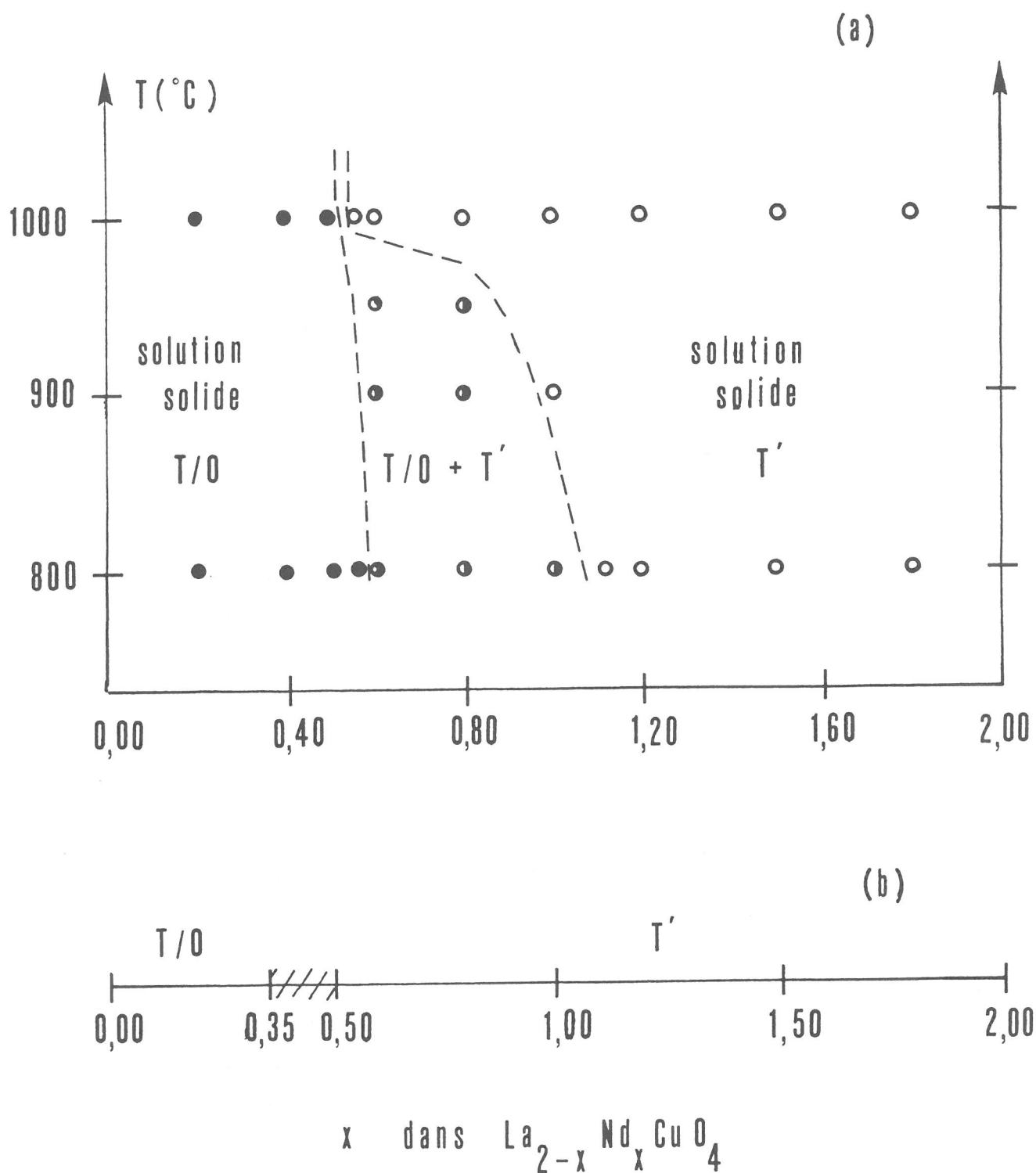
Lorsqu'elle est synthétisée à partir des oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$  pris en proportions stoechiométriques, puis traitées à l'air à  $1050^\circ\text{C}$ , la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O présente une limite supérieure d'existence égale à  $x = 0,35$  [35]. Dans le domaine de composition  $0,40 \leq x \leq 0,50$ , les deux solutions solides de type T/O et T' coexistent. Au delà de  $x = 0,55$ , seule la phase de type T' est présente dans les échantillons, sauf dans un domaine étroit de composition  $0,9 \leq x \leq 1,1$  où selon J.F. Bringley, deux phases coexistent, l'une de structure T' et l'autre de structure T\*. Cette dernière peut être éliminée après de nombreux recuits à  $1100^\circ\text{C}$  [3].

Pour une composition voisine de  $x = 0,50$ , la formation d'une nouvelle structure T'', très proche de T', et dans laquelle existerait un ordre entre les ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  a été proposé par J.B. Goodenough *et al.* [5,35].

### ***III.2. Etude du système $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ par synthèse à l'air à partir des hydroxy-carbonates co-précipités***

L'étude du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  lorsque les phases sont obtenues à partir des hydroxy-carbonates co-précipités, selon le protocole expérimental reporté au chapitre I, paragraphe I.1.1., conduit à des résultats différents des précédents. La figure II.8 représente le diagramme partiel que nous avons pu tracer à partir des données des spectres de diffraction des rayons X.

Le domaine de stabilité de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O est notablement élargi. La limite supérieure de  $x$  est égale à 0,55 pour une température de synthèse de  $800^\circ\text{C}$  et des durées de chauffe d'environ 24 heures ; et elle est abaissée à  $x = 0,50$  pour une température de synthèse de  $1000^\circ\text{C}$  et des durées de réaction de 60 heures environ.



**Fig. II.8 :**

Diagramme de phase partiel du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  après synthèse à l'air :

- a) à partir des hydroxy-carbonates co-précipités,  
 b) à partir des oxydes traités à  $1050^\circ\text{C}$ .

La solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T' peut être isolée pour des valeurs de  $x$  supérieures à 1, pour des températures égales ou supérieures à  $800^\circ\text{C}$  et des durées de chauffe d'environ 24 heures. A plus haute température ( $t > 900^\circ\text{C}$ ), on observe un élargissement de son domaine d'existence, qui se traduit par une diminution de la valeur de  $x$  correspondant à sa limite inférieure. On a pu ainsi obtenir une phase de type T' pure pour  $0,60 \leq x \leq 1$  pour des températures de synthèse égales ou supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ , des durées de traitement supérieures à 48 heures entrecoupés de plusieurs broyages intermédiaires (Fig. II.9).

A la lumière des résultats obtenus, il apparaît que les limites exactes des deux solutions solides T/O et T' dépendent non seulement de la composition et de la température, mais aussi d'autres facteurs tels que la durée de chauffe et la nature des produits de départ. Le diagramme que nous avons établi est conforme à celui récemment proposé par Manthiran et Goodenough [5] pour des températures proches de  $800^\circ\text{C}$ , mais s'en éloigne sensiblement à plus haute température ; dans ce cas nos résultats sont en meilleur accord avec ceux de Bringley *et al.* [4]. De surcroît, l'écart à la stoechiométrie en oxygène joue un rôle important, comme nous le verrons ultérieurement.

### III.3. Etude radiocristallographique et analytique des phases obtenues

Comme nous l'avons déjà signalé, la structure de type T/O dérive de celle de type T ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ), qui s'apparente elle-même à la structure T' (Cf. 1ère partie, paragraphe IV.1). Afin de mieux comparer l'évolution avec  $x$  des paramètres de maille des deux solutions solides de type T/O et T', nous avons considéré pour cette dernière structure une maille multiple analogue à la maille réelle de type T/O, en prenant pour paramètre :  $a'_{\text{T}'} = \sqrt{2} \cdot a_{\text{T}'}$ . Les valeurs ainsi obtenues pour ces divers paramètres sont reportées au tableau II.4 et leur évolution en fonction de  $x$  est indiquée à la figure II.10a et b.

- Dans le domaine correspondant à la phase T/O ( $0 \leq x \leq 0,50$ ), les paramètres  $a$  et  $c$  diminuent avec  $x$ , alors que le paramètre  $b$  augmente, ce qui implique un accroissement de la distorsion orthorhombique. Le volume de maille par groupement formulaire,  $v = V/Z$ , diminue avec  $x$  de manière pratiquement linéaire, en raison de la plus petite taille de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  ( $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,163 \text{ \AA}$ ) comparée à celle de l'ion  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,216 \text{ \AA}$ ) [18].

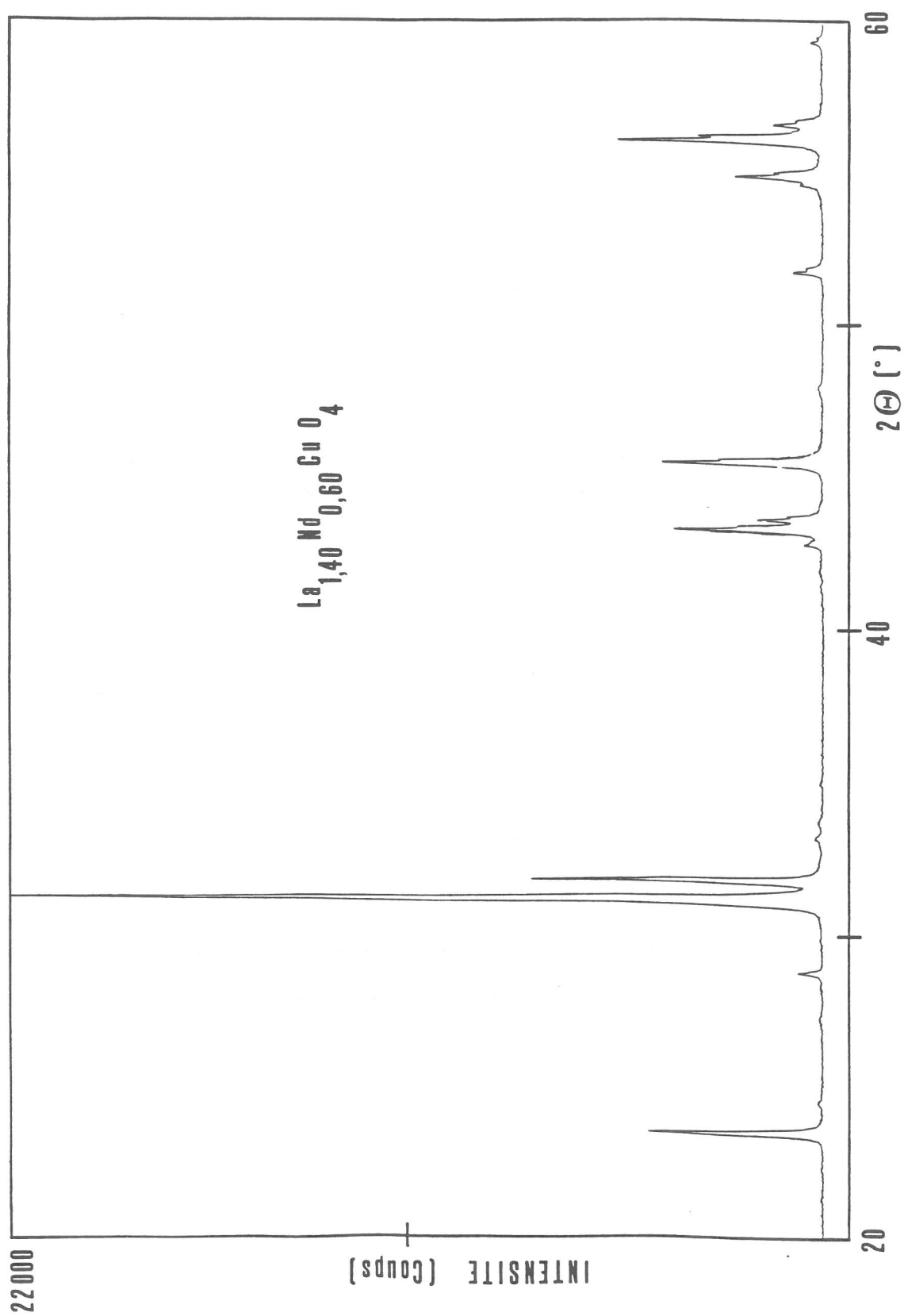


Fig. II.9 :  
Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  de structure type  $T'$ .

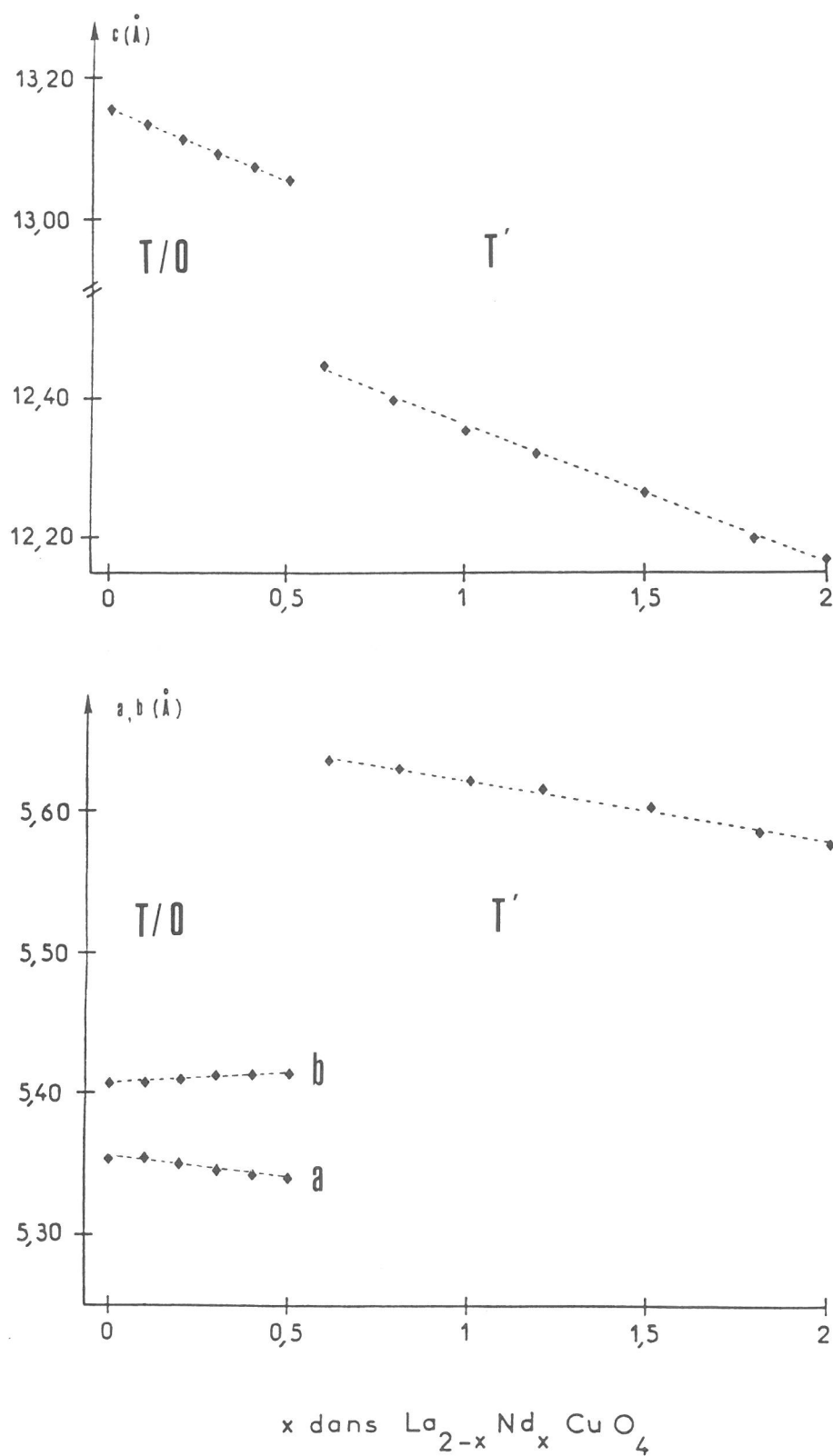
TABLEAU II.4 :

Données cristallographiques relatives aux phases de type T/O et T'  
du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$  en fonction de la fraction molaire x en néodyme

x (Nd)	Type struct.	a (Å) $\pm 0,005$	b (Å) $\pm 0,005$	c (Å) $\pm 0,005$	c/ $\bar{a}$ ** $\pm 0,005$	V/Z $\pm 0,05$
0,00	T/O	5,370	5,406	13,150	2,441	95,43
0,10	T/O	5,356	5,408	13,132	2,440	95,09
0,20	T/O	5,350	5,410	13,111	2,437	94,88
0,30	T/O	5,345	5,413	13,091	2,434	94,69
0,40	T/O	5,342	5,413	13,073	2,431	94,50
0,50	T/O	5,339	5,413	13,056	2,428	94,32
0,60	T'	3,985 (5,635)	5,635*	12,445	2,208	98,90
0,70	T'	3,983 (5,633)	5,633*	12,420	2,205	98,62
0,80	T'	3,982 (5,631)	5,631*	12,398	2,201	98,29
1,00	T'	3,975 (5,621)	5,621*	12,350	2,197	97,57
1,20	T'	3,972 (5,617)	5,617*	12,320	2,193	97,18
1,50	T'	3,962 (5,603)	5,603*	12,265	2,189	96,26
1,80	T'	3,945 (5,580)	5,580*	12,200	2,187	94,93
2,00	T'	3,944 (5,577)	5,577*	12,171	2,182	94,66

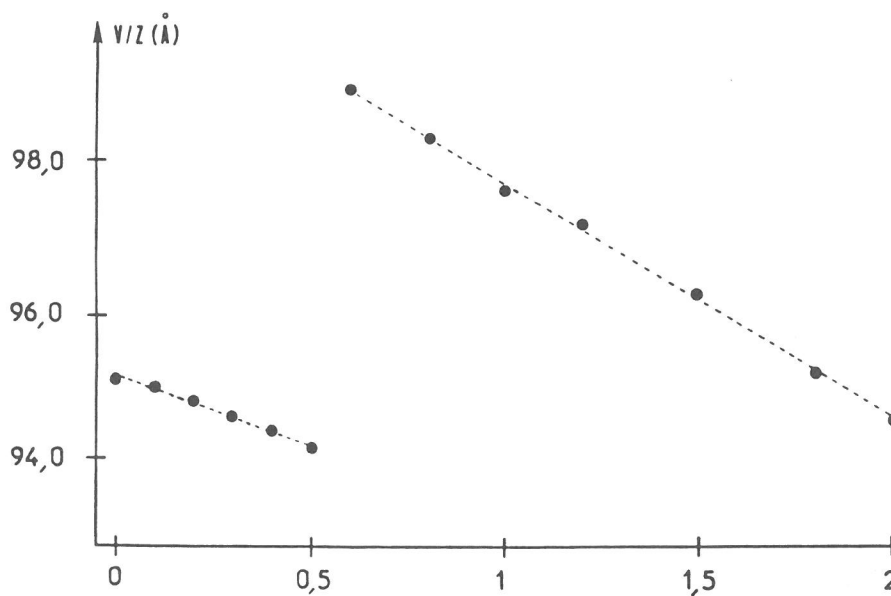
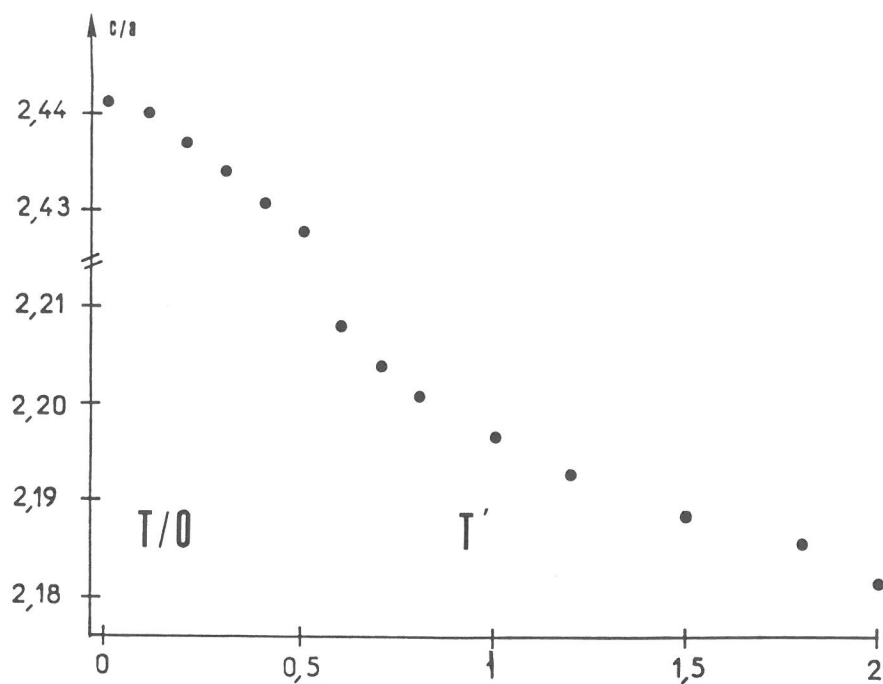
\* Ces valeurs correspondent aux paramètres a' et b' de la maille multiple ( $a' = a\sqrt{2}$ ,  $b' = a'$  et c' c) - Voir texte.

\*\*  $\bar{a} = (a + b)/2$



**Fig. II.10a :**

Evolution des paramètres cristallins  $a$ ,  $b$  et  $c$  en fonction de la fraction molaire de néodyme  $x$  dans  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ .



$x$  dans  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$

**Fig. II.10b :**

Evolution du rapport  $c/a_{T/O}$  ou  $c/a_{T'}\sqrt{2}$  et du volume  $v = V/Z$  en fonction de la fraction molaire de néodyme  $x$  dans  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ .



- Dans le domaine d'existence de la phase de type T' ( $x \geq 0,60$ ), les paramètres de maille  $a' = a\sqrt{2}$  et  $c$ , ainsi que le volume  $v$ , décroissent linéairement ;

- conformément aux valeurs respectives des paramètres cristallins et surtout du rapport  $c/\bar{a}$  et  $c/a\sqrt{2}$  des structures T/O et T' respectivement, le passage de la phase T/O à la phase T' se traduit par un brusque changement des valeurs observées.

Dans le but de préciser l'influence de la substitution du néodyme au lanthane sur la structure de type T/O, nous avons entrepris une étude radiocristallographique plus approfondie par la méthode des profils de Rietveld sur des échantillons polycristallins de composition  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$ . Cette investigation a été complétée par des données de microscopie électronique à haute résolution sur la phase de composition  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ , obtenues en collaboration avec F. Weill.

### *III.3.1. Etude structurale des phases de type T/O de composition*

#### *$\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$ par la méthode des profils de Rietveld.*

Les valeurs des paramètres de maille et les intensités observées ont été obtenues selon les procédures expérimentales décrites au chapitre I (Paragraphe I.2.1.). Le groupe d'espace retenu (Bmab), correspond à celui de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Il implique que les ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  sont distribués statistiquement dans les sites d'appellation 8(f).

L'accord obtenu entre les données cristallographiques calculées et expérimentales est satisfaisant dans les deux cas, puisque le facteur de confiance  $R_I$  est égal à 4,50 % pour  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$  et à 6,05 % pour  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$ , avec des facteurs d'agitation thermique isotrope tout à fait raisonnables (Fig. II.11, Tab. II.5). Cette étude montre par conséquent que le groupe d'espace Bmab décrit de manière satisfaisante la structure des composés étudiés. Un examen attentif des distances caractéristiques de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (selon ref [40]),  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$  (Tab. II.6), conduit à un certain nombre de remarques.

- Les distances Cu-O<sub>I</sub> dans les plans  $\text{CuO}_2$  restent constantes aux incertitudes près.

- La distance Ln-O<sub>II</sub> diminue, alors que celle Cu-O<sub>II</sub> augmente ce qui traduit le caractère plus covalent de la liaison LnO<sub>II</sub> quand la fraction molaire en néodyme croît.

**Tableau II.5**

Données cristallographiques affinées par la méthode des profils de Rietveld pour les phases  
 $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$

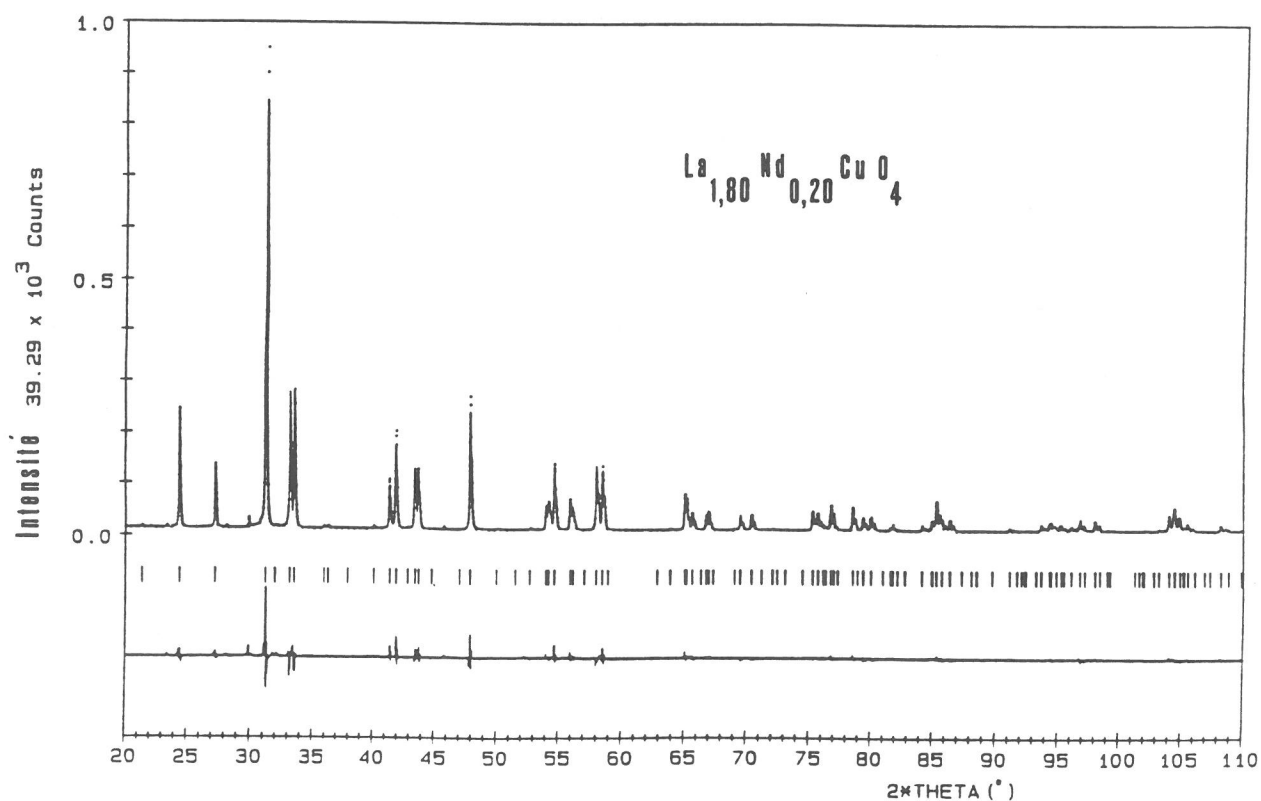
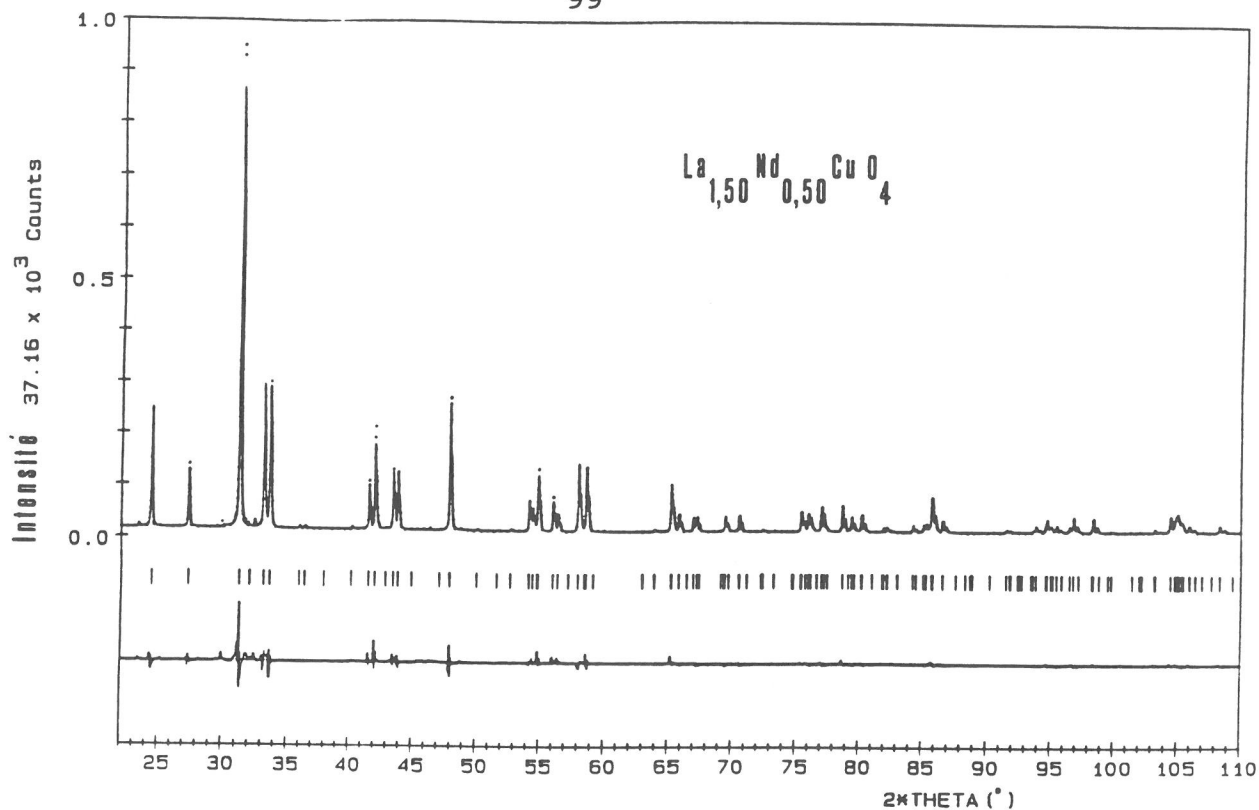
Groupe d'espace retenu : Bmab

Composition	$\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$	$\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$
Facteurs de confiance		
$R_I$ (%) $R_P$ (%) $R_{WP}$ (%)	4,50 6,04 8,27	6,05 5,97 8,29
Paramètres de maille		
$a$ (Å) $b$ (Å) $c$ (Å) $V/Z$ (Å <sup>3</sup> )	5,35061(7) 5,41020(7) 13,11104(16) 94,884(3)	5,33883(7) 5,41293(7) 13,05645(17) 94,328(3)
$\eta$ (pseudo Voigt)	0,6303	0,5970
Position atomiques		
La,Nd	8f	8f
$x$ $y$ $z$ $B$ (Å <sup>2</sup> )	0 0,0086(4) 0,3613(1) 0,50(2)	0 0,0096(4) 0,3610(1) 0,38(3)
Cu	4a	4a
$x = y = z$ $B$ (Å <sup>2</sup> )	0 0,75(6)	0 0,49(7)
$O_I$	8e	8e
$x = y$ $z$ $B$ (Å <sup>2</sup> )	1/4 0,0135(10) 0,52(17)	1/4 0,0111(19) 1,33(32)
$O_{II}$	8f	8f
$x$ $y$ $z$ $B$ (Å <sup>2</sup> )	0 0,9480(20) 0,1825(6) 0,52(17)	0 0,9547(28) 0,1852(7) 0,65(26)

TABLEAU II.6

Distances interatomiques dans les phases  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$  (Bmab, 300 K)

Distances	$\text{La}_2\text{CuO}_4$ selon ref. [40]	$\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$	$\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$
$d_{\text{CuOI}} \text{ (x4)}$	1,903(1)	1,910(4)	1,906(8)
$d_{\text{CuOII}} \text{ (x2)}$	2,401(1)	2,409(6)	2,430(8)
$\bar{d}_{\text{CuO}}$	2,069(1)	2,076(6)	2,08(8)
$d_{\text{LnOII}} \text{ (x1)}$	2,3756(2)	2,367(7)	2,317(7)
" (x2)	2,561(2)	2,445(7)	2,482(9)
" (x1)	2,741(2)	2,746(7)	2,743(9)
" (x1)	2,958(2)	3,097(7)	3,063(9)
$d_{\text{LnOI}} \text{ (x2)}$	2,588(1)	2,538(5)	2,558(9)
" (x2)	2,664(1)	2,734(5)	2,704(9)
$\bar{d}_{\text{Ln-O}}$	2,633(1)	2,627(5)	2,623(9)



**Fig. II.11 :**

Affinement par la méthode des profils de Rietveld des diffractogrammes des rayons X sur poudre des phases  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$ .

### III.3.2. Etude par microscopie électronique à haute résolution de $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$

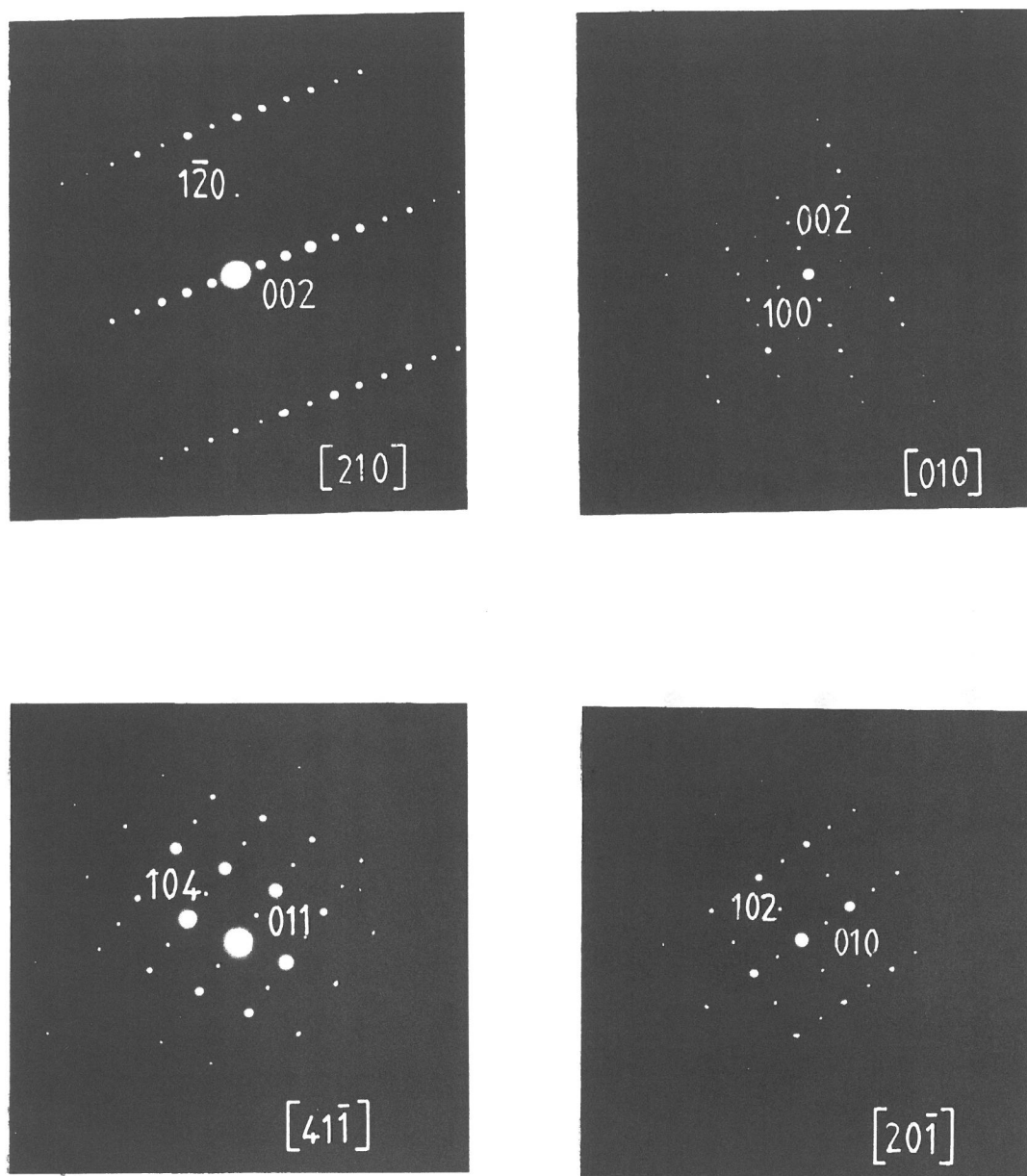
Dans le but de s'affranchir de l'influence de l'écart à la stoechiométrie en oxygène, nous avons préalablement traité le composé étudié sous un courant d'argon à 800°C pendant 8 heures. Un dosage chimique ultérieur n'a révélé aucun excès de charges positives par rapport à  $\text{Cu}^{2+}$ , ce qui implique que le matériau est stoechiométrique en oxygène.

Comme le montrent les clichés de diffraction de la figure II.12, le mode de réseau B est mis en défaut du fait de l'observation de taches correspondant aux plans du réseau réel (011), (104) et (100). La seule hypothèse compatible dans ce cas ne peut être que celle d'un mode de réseau primitif. Toutefois, la construction du réseau réciproque tridimensionnel à partir des clichés obtenus entraîne un certain nombre de contradictions par rapport à cette hypothèse (Fig. II.13). En effet, suivant les directions  $[01\ell]^*$  et  $[11\ell]^*$ , toutes les taches de diffraction sont observées ( $\ell = n$ ), alors que suivant les directions  $[00\ell]^*$  et  $[02\ell]^*$ , seules les taches correspondant à  $\ell = 2n$  sont présentes.

L'incohérence de ces observations montre que la maille de type T/O dans le système orthorhombique ne permet pas de décrire le réseau réciproque observé. Cela nous a donc conduit à rechercher une nouvelle maille dans un système différent de symétrie inférieure, mais aucune solution rendant compte de ces observations n'a été trouvée jusqu'ici.

#### Discussion

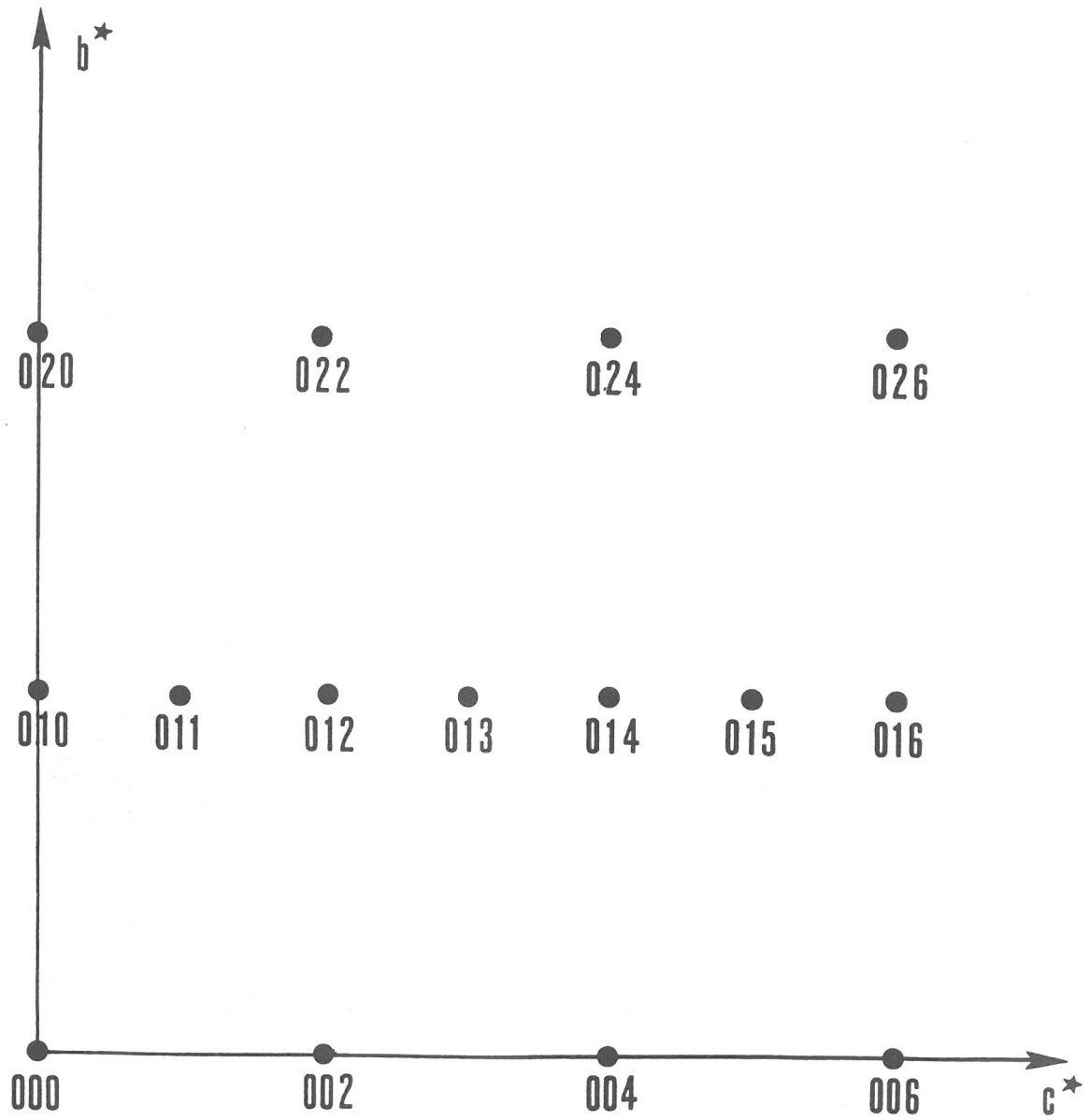
Le groupe d'espace Bmab ne décrit pas complètement la structure de la phase  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  et la maille de type T/O ne correspond pas exactement à la maille réelle de ce composé. La substitution des ions  $\text{Nd}^{3+}$  aux ions  $\text{La}^{3+}$  entraînerait donc un abaissement de la symétrie, qui pourrait s'expliquer par un ordre entre ces deux ions. Il est en effet possible d'envisager que les ions  $\text{Nd}^{3+}$  puissent adopter une coordinence 8, comme dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , et s'ordonner dans une structure de plus basse symétrie, dont la maille serait plus grande que celle que nous avons choisie. Cela conduirait alors à la formation d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinence inférieure à 6 au voisinage de ces ions. Cependant, l'étude du diffractogramme des rayons X enregistré en mode pas à pas pendant 15 heures n'a pas permis de mettre en évidence des raies supplémentaires compatibles avec cette hypothèse (Fig. II.14).



**Fig. II.12 :**

Clichés de diffraction électronique haute résolution d'un cristal de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ .

Axes de zone :  $[210]$ ,  $[010]$ ,  $[41\bar{1}]$  et  $[20\bar{1}]$ .



**Fig. II.13 :**

Représentation du réseau réciproque dans le plan ( $b^*$ ,  $c^*$ ) d'un cristal de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$

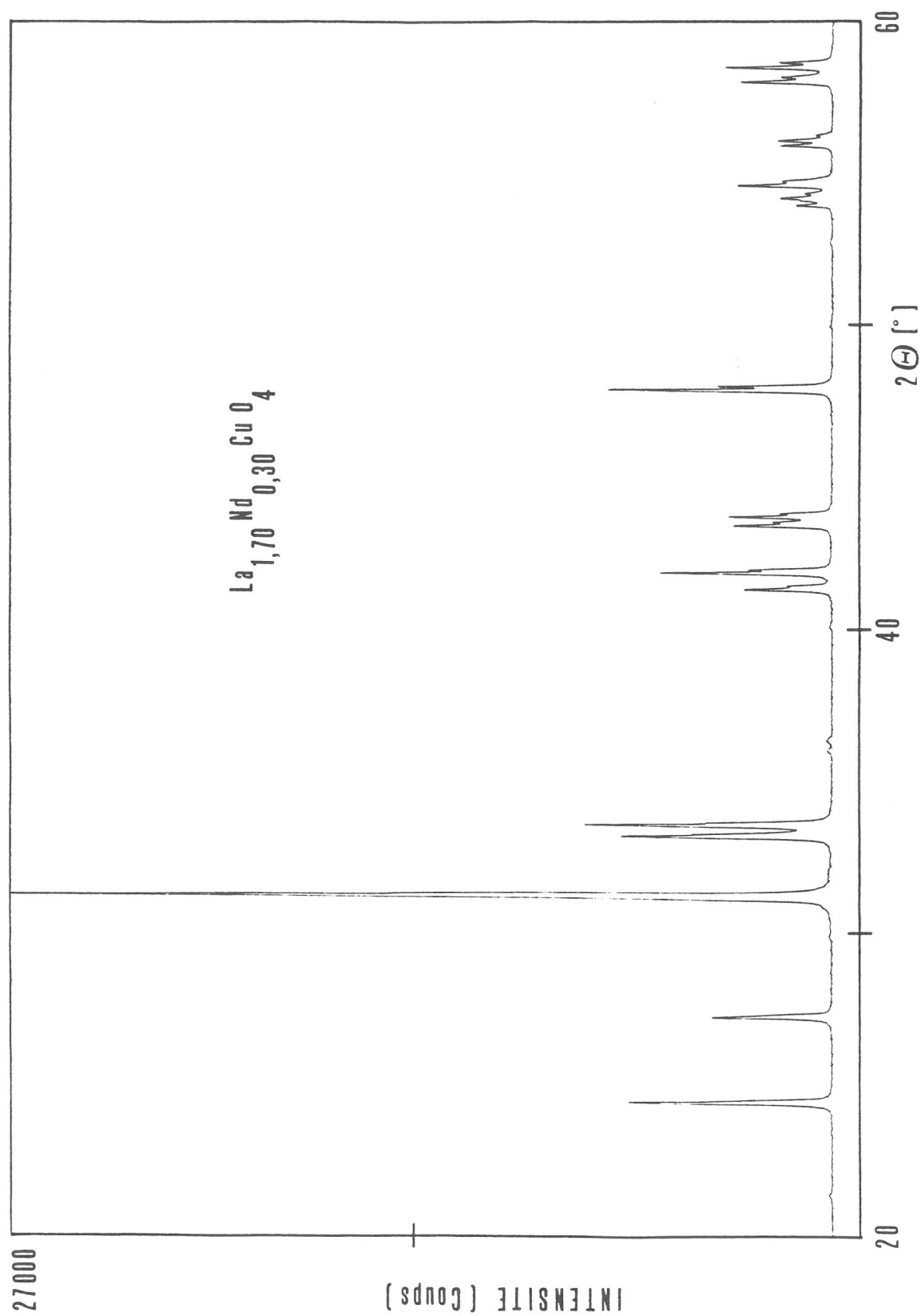


Fig. II.14 :  
Diffraction des rayons X de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de structure type T/O.



Le groupe d'espace Bmab ne permet donc de décrire que la structure moyenne de la phase  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ . Une étude par diffraction neutronique sur poudre, ainsi qu'une étude cristallographique sur des monocristaux, obtenus au laboratoire par J.P. Chaminade, sont en cours afin de vérifier l'hypothèse ci-dessus émise.

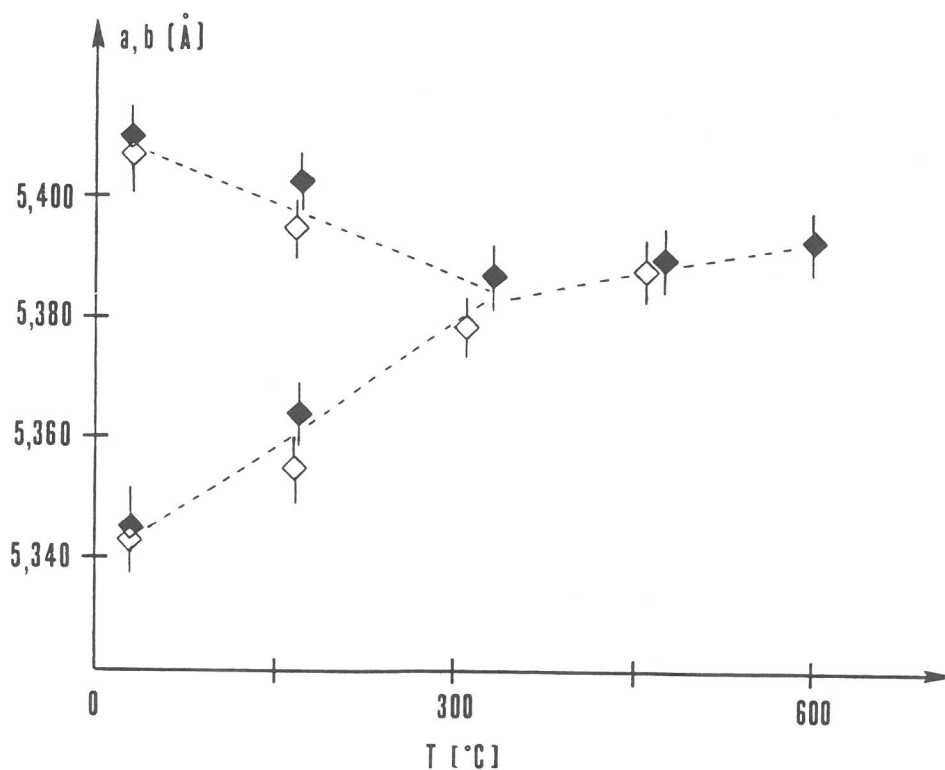
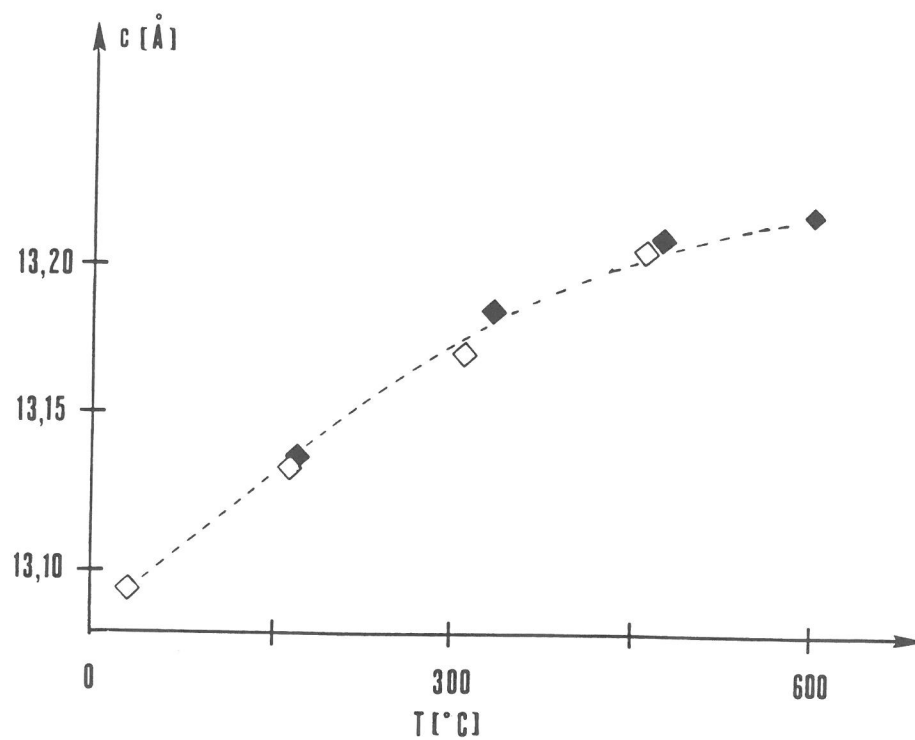
### *III.3.3. Influence de la substitution du néodyme au lanthane sur la transition orthorhombique $\rightarrow$ quadratique sous l'effet de la température*

L'évolution en fonction de la température du spectre de diffraction des rayons X de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  a été étudiée au moyen d'une chambre de Guinier-Simon. La variation des paramètres cristallins correspondants est représentée à la figure II.15. Une transition orthorhombique  $\rightarrow$  quadratique a été mise en évidence comme dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , mais à une température plus élevée :  $\approx 330^\circ\text{C}$  au lieu de  $250^\circ\text{C}$ .

La substitution du néodyme au lanthane entraîne donc une augmentation de la température de transition orthorhombique  $\rightarrow$  quadratique, qui est certainement liée à l'accroissement précédemment mentionné de la distorsion orthorhombique avec la fraction molaire x de néodyme.

### *III.3.4. Influence de la substitution du néodyme au lanthane sur l'écart à la stoechiométrie en oxygène*

L'écart à la stoechiométrie en oxygène  $\delta$  déduit des dosages iodométriques (Cf. Chapitre I, paragraphe I.2.2.) pour quelques compositions particulières des deux solutions solides  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  de type T/O et T' sont reportées au tableau II.7 .



**Fig. II.15 :**

Evolution en fonction de la température des paramètres cristallins a, b et c.

Losanges pleins : température croissante

Losanges vides : température décroissante.

TABLEAU II.7

Ecart à la stoechiométrie en oxygène  $\delta$  pour différentes valeurs de  $x$  des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ .

$x$ (Nd)	Type structural	$\delta(\pm 0,01)$
0,00	T/O	0,00
0,10	T/O	0,01
0,20	T/O	0,00
0,30	T/O	0,01
0,40	T/O	0,02
0,50	T/O	0,02
0,60	T'	-0,03
0,80	T'	-0,01
1,00	T'	0,00
1,20	T'	0,00

Les résultats obtenus montrent qu'aux incertitudes près les valeurs de  $\delta$  sont proches de zéro, mais varient très sensiblement avec le type de structure concerné et la fraction molaire  $x$  de néodyme qu'elle contient. Pour la phase de type T/O, la valeur de  $\delta$  croît très légèrement pour les valeurs supérieures de  $x$ , alors que pour les phases T' elle apparaît comme négative pour les plus faibles valeurs de  $x$  et semble se stabiliser autour de zéro pour les valeurs plus élevées.

### III.3.5. Discussion

La substitution du néodyme au lanthane entraîne une augmentation des tensions dans les couches  $\text{Ln}_2\text{O}_2$ , comme le montre la diminution du facteur de tolérance  $t$  (Tab. II.8). Les compressions équatoriales très fortes dans les plans  $\text{CuO}_2$  s'opposent à la diminution du paramètre  $a$  qui permettrait de relâcher les tensions dans les couches  $\text{Ln}_2\text{O}_2$ . Pour pallier cette dualité, les octaèdres  $\text{CuO}_6$  pivotent de plus en plus autour de l'axe  $a_{\text{orth}}$  suivant la direction  $b_{\text{orth}}$  lorsque le taux de néodyme augmente, comme le montre l'accroissement de l'angle  $\alpha_{\text{O}_Z\text{-Cu-O}_{\text{II}}}$  entre l'axe  $c$  et la liaison apicale  $\text{CuO}_{\text{II}}$  de l'octaèdre dans le cas de  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$  ( $\alpha_{\text{O}_Z\text{-Cu-O}_{\text{II}}} = 6,70^\circ$ ) par rapport à  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $\alpha_{\text{Cu-O}_Z\text{-O}_{\text{II}}} = 4^\circ$  [41]). Au-delà de la fraction molaire  $x$  limite, les contraintes deviennent trop importantes et un changement de type structural est observé.

Toutefois, comme nous l'avons montré, cette valeur de  $x$  change en fonction de la méthode de synthèse. Dans le cas d'une synthèse à l'air à partir des oxydes, elle correspond à  $x = 0,35$ , ce qui correspond sensiblement à la valeur limite du facteur de tolérance ( $t = 0,866$ ) (Tab. II.8). En revanche, après synthèse à l'air par la méthode de co-précipitation des hydroxy-carbonates, cette limite est repoussée jusqu'à une valeur de  $x$  égale à 0,50, ce qui correspond à un facteur de tolérance égal à 0,864.

**TABLEAU II.8**

Facteurs de stabilité des structures de types T/O et T' en fonction du taux de néodyme et de la proportion de  $\text{Cu}^{3+}$  ( $\tau_{\text{Cu}^{3+}}$ )

$t$  : Facteur de tolérance de Goldsmidt

$t_{[\text{Cu}^{3+}]}$  : Facteur de tolérance de Goldsmidt tenant compte de la présence d'ions  $\text{Cu}^{3+}$

$t'$  : Facteur de stabilité défini pour les phases de type T'.

$x$ (Nd)	$\tau_{\text{Cu}^{3+}}$	$t$	$t_{[\text{Cu}^{3+}]}$	$t'$
0,00	0,00	0,868	0,868	1,061
0,10	0,01	0,867	0,868	1,060
0,20	0,00	0,866 <sub>5</sub>	0,866 <sub>5</sub>	1,059
0,30	0,02	0,866	0,867	1,058
0,40	0,04	0,865	0,866	1,057
0,50	0,04	0,864	0,865	1,056
0,60	-0,06	0,863	0,862	1,054

Pour expliquer ces résultats, il faut tenir compte de l'écart à la stoechiométrie en oxygène observé dans le cas des phases  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,02}$  et  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,02}$  (Cf. Tab. II.7). En effet, l'insertion d'oxygène interstitiel dans les phases T/O entraîne à la fois un relâchement des tensions dans les plans  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  et la formation de  $\text{Cu}^{3+}$ , ce qui conduit une augmentation du facteur de tolérance (Cf. Tab. II.8). Il s'ensuit donc une diminution des compressions équatoriales dans les couches  $\text{CuO}_2$ . Par conséquent, une sur-stoechiométrie en oxygène permet de stabiliser la structure T/O au détriment de la structure T' dans le cas de phases dont le facteur de tolérance est proche de la valeur limite  $t = 0,866$ .

### III.4. Etude des propriétés physiques

#### III.4.1. Propriétés de transport

L'étude de l'évolution thermique de la conductivité des phases de structure T/O ( $x \leq 0,50$ ) et des phases de structure T' ( $x \geq 0,60$ ) met en évidence une conductivité environ  $10^4$  fois plus élevée à température ambiante et une énergie d'activation 10 fois plus faible dans le cas des structures de type T/O par rapport à celles de type T' (Tab. II.9). Un résultat similaire a été observé par Singh *et al.* et interprété sur la base des distances Cu-O<sub>I</sub> [1]. Dans le cas des structures T/O, les distances CuO<sub>I</sub> relativement courtes (Tab. II.10) entraîneraient un recouvrement important des orbitales électroniques, alors que dans le cas des structures T', les distances CuO<sub>I</sub> plus longues engendreraient un rétrécissement de la bande  $\sigma^*_{x^2-y^2}$  qui serait ainsi à l'origine d'une localisation électronique.

De plus il a été montré que la valeur expérimentale du coefficient de Hall ( $R_H$ ) et du pouvoir thermoélectrique,  $\alpha$ , des phases de structure T' est négative suggérant une conduction par électrons, alors qu'une conduction par trous est observée dans le cas des phases T/O [42-44].

##### III.4.1.1. Propriétés de transport des phases de type T/O

Le pouvoir thermoélectrique relatif au composé  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  est positif ( $\alpha = 250 \mu\text{V/K}$  à température ambiante), rendant compte d'une conduction par "trous", conformément au léger écart à la stoechiométrie déterminé par dosage. La valeur de  $\alpha$  est constante jusqu'aux alentours de 200 K et diminue avec la température surtout en-deçà de 50 K environ (Fig. II.16).

L'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température présente plusieurs domaines (Fig. II.17). Pour une température supérieure à 170 K environ ( $1000/T \approx 6$ ), la résistivité diminue légèrement avec celle-ci, ce qui est caractéristique d'un comportement de type métallique qui a déjà été observé dans le cas des solutions solides  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_4$  ( $x \leq 0,50$ ) et  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  ( $x \leq 0,25$ ) de structure T/O [34].

TABLEAU II.9

Résistivité électrique à température ambiante et énergies d'activation pour quelques composition du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

x (Nd)	Type structural	$\rho_{290\text{K}}$ ( $\Omega$ cm)	$E_a$ (eV) ( $40 < T < 170$ K)	$W_D$ (eV) ( $4 < T < 10$ K)
0,1	T/O	0,114	$12,99 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \cdot 10^{-3}$
0,3	T/O	0,138	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
0,5	T/O	0,176	$8,85 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$
0,8	T'	$39,4 \cdot 10^4$	0,292	
1,2	T'	$4,00 \cdot 10^4$	0,210	
2	T'	$0,26 \cdot 10^4$	0,219	

TABLEAU II.10

Distance Cu-O<sub>I</sub> équatoriale pour quelques compositions du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

X (Nd)	0,00	0,20	0,50	0,60	1,00	2,00
Type structural	T/O	T/O	T/O	T'	T'	T'
dCu-O <sub>I</sub> équatoriale	1,905(1)	1,910(4)	1,906(6)	1,992(3)	1,987(3)	1,972(2)

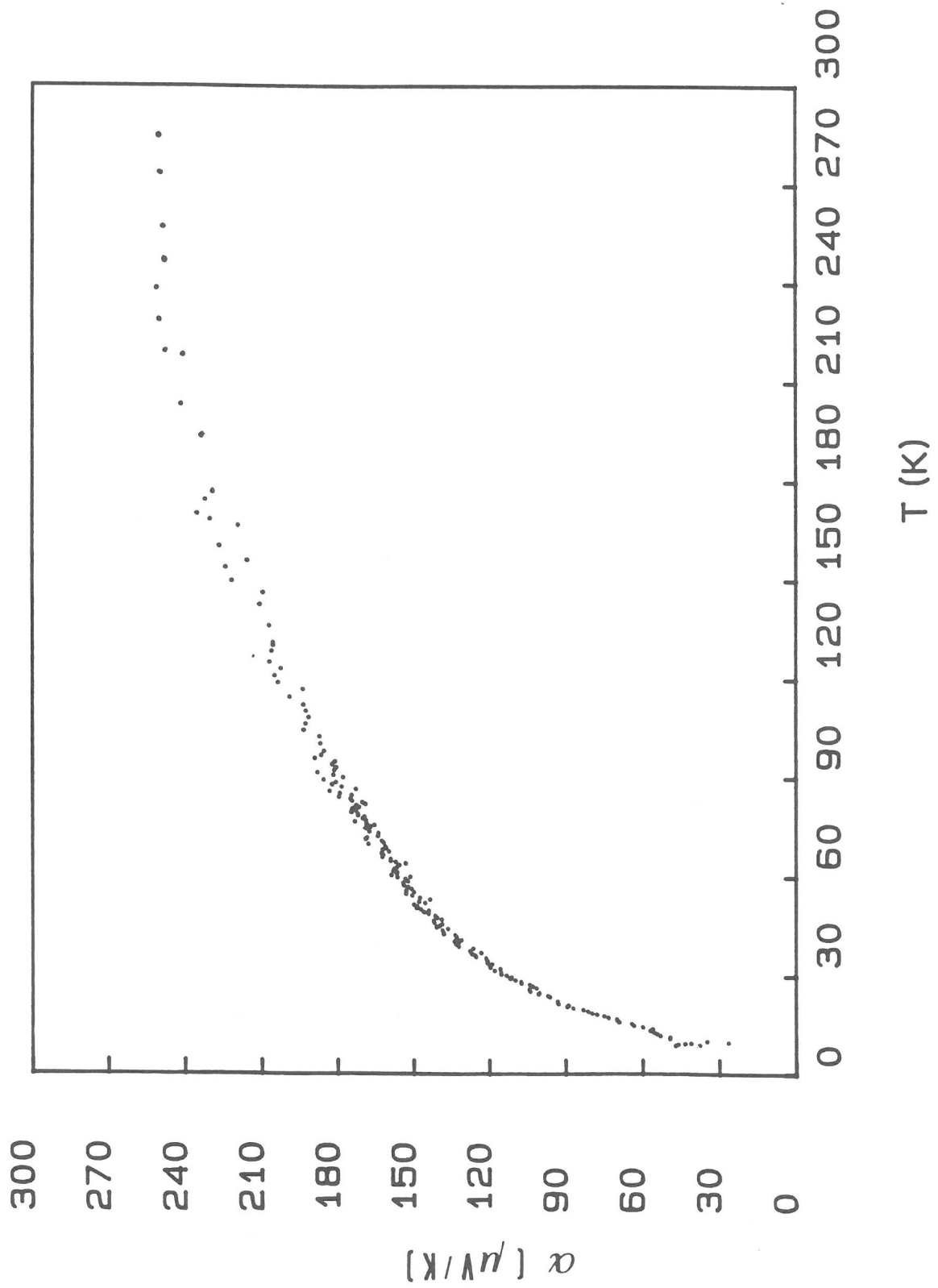


Fig. II.16 :  
Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique de  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_4$

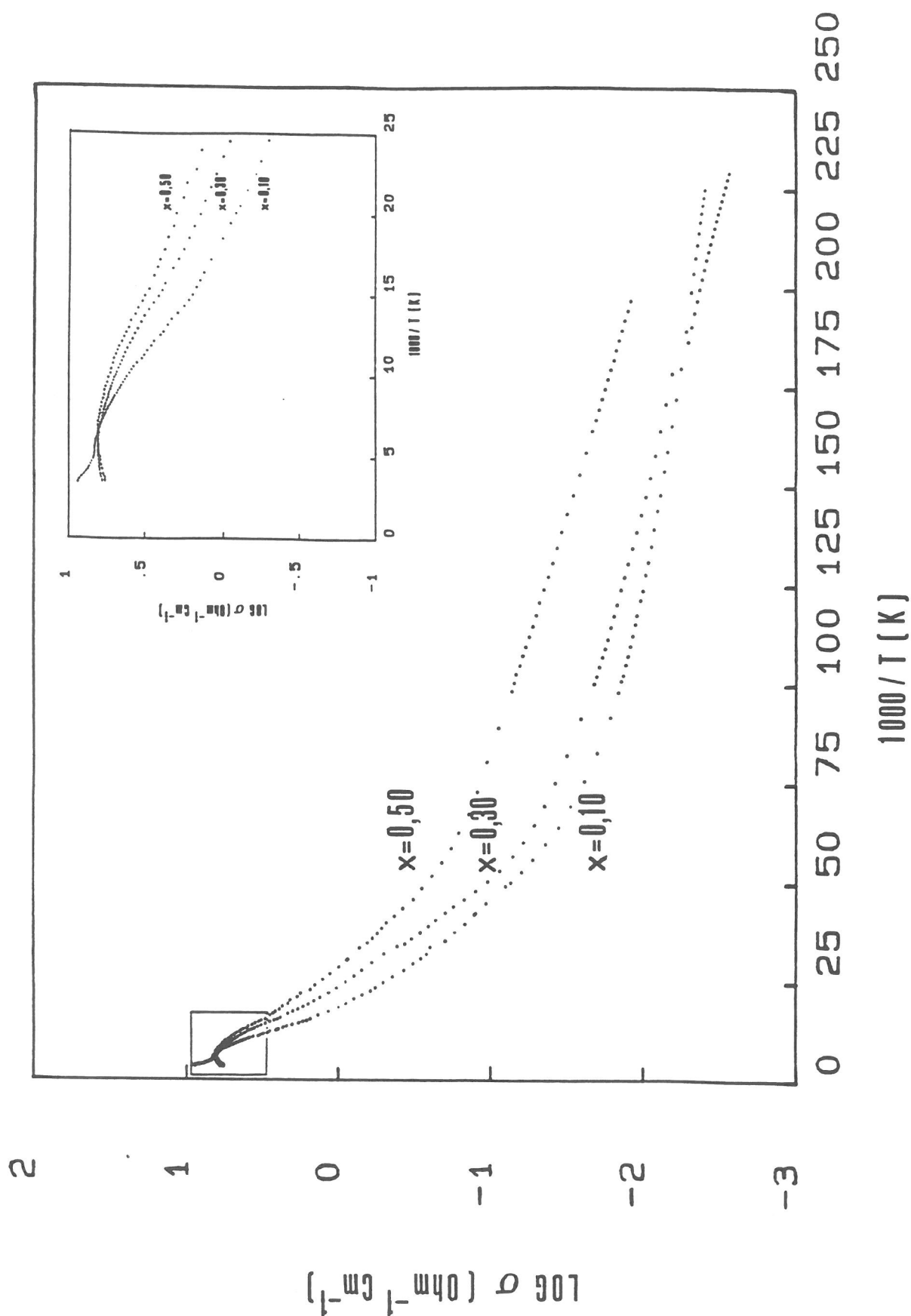


Fig. II.17 :  
Evolution thermique du logarithme de la conductivité électrique des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure type T/O de composition  $x = 0,10 ; 0,30 ; 0,50$ .



Pour une température comprise entre 50 et 100 K ( $10 \leq 1000/T \leq 20$ ), la conductivité est thermiquement activée (selon une loi du type  $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$ ). Le comportement thermique du pouvoir thermoélectrique,  $\alpha$ , exclut une activation du nombre de porteurs par la température, qui se traduirait par une diminution de celui-ci lorsque la température augmente conformément à la relation

$$\alpha = k/e \cdot E_a/kT + C^{te}.$$

où  $k$  représente la constante de Boltzman et  $e$  la charge d'un électron.

Par conséquent, l'activation thermique de la résistivité est certainement due à une augmentation de la mobilité des porteurs avec la température.

L'énergie d'activation  $E_a$  donnée au tableau II.9 comporte deux termes :

$$E_a = W_H + W_D \quad [45],$$

où  $W_H$  représente l'énergie d'activation nécessaire pour franchir la barrière de potentiel entre deux sites et  $W_D$  est la différence d'énergie entre ces deux sites, qui est due au désordre engendré par une distribution statistique soit du lanthane et du néodyme, soit des ions  $\text{Cu}^{3+}$ .

Pour une température comprise entre 10 et 40 K ( $25 < 1000/T < 100$ ), la contribution thermique au franchissement de la barrière de potentiel entre deux sites diminue. Il a été en effet montré que pour une température  $T < 1/2 \theta_D$  ( $\theta_D$  = température de Debye), on doit remplacer  $kT$  par l'énergie de point zéro, qui est égale à  $1/2 \hbar \omega$  [46].

A plus basse température,  $T < 10$  K ( $1000/T > 100$ ), seul le terme  $W_D$  subsiste dans la partie exponentielle dépendant de la température et l'expression de la conductivité peut alors s'écrire :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-W_H/1/2\hbar\omega} \cdot e^{-W_D/kT}.$$

Dans ces conditions, la pente de la droite  $\log \sigma = f(T)$  dans le domaine de température concerné correspondrait à  $W_D$  (Tab. II.9).

La comparaison des courbes représentant l'évolution thermique du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions en néodyme, montre que globalement la conductivité augmente avec le taux de néodyme.

Parallèlement, on observe une diminution de l'énergie d'activation  $E_a$  entre 40 et 70 K, donc de  $W_H$ . Ceci pourrait s'expliquer par une augmentation du nombre de porteurs (trous) avec  $x$ , comme nous l'ont montré les dosages chimiques. De plus, à basse température, l'augmentation de  $W_D$  avec le taux de néodyme pourrait être due à un accroissement du désordre.

#### III.4.1.2. Propriétés de transport des phases de type T'

Pour les phases de type T', le pouvoir thermoélectrique est très élevé en valeur absolu et négatif à température ambiante ( $\alpha \approx -850 \mu\text{V/K}$  dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ), ce qui montre que les porteurs de charge sont des électrons.

La figure II.18, qui présente l'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions en néodyme conduit à deux remarques.

- Dans tous les cas, la conductivité décroît avec la température de façon linéaire, mais l'énergie d'activation ( $E_a \approx 0,2 \text{ eV}$ ) mesurée ne correspond pas à un phénomène intrinsèque, car elle est nettement inférieure à la largeur de bande interdite qui est de l'ordre de 1,5 eV d'après des résultats de spectroscopie optique [47] et de 4 eV d'après ceux de calcul de bande [48]. Cette énergie d'activation pourrait correspondre à l'excitation des électrons piégés au voisinage de lacunes d'oxygène.

- La conductivité décroît considérablement lorsque le taux de néodyme diminue, alors que l'énergie d'activation varie peu de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  à  $\text{La}_{1,20}\text{Nd}_{0,80}\text{CuO}_4$ . Un tel résultat n'est pas en accord avec les résultats des dosages chimiques (paragraphe III.3.4). En effet, ceux-ci mettent en évidence un déficit croissant en oxygène lorsque le taux de lanthane augmente, ce qui devrait normalement conduire à une augmentation du nombre de porteurs. L'évolution observée pourrait alors résulter de l'augmentation de la distance Cu-O, qui engendrerait une forte diminution de la mobilité allant de pair avec un rétrécissement de la bande  $\sigma^*_{x^2-y^2}$ .

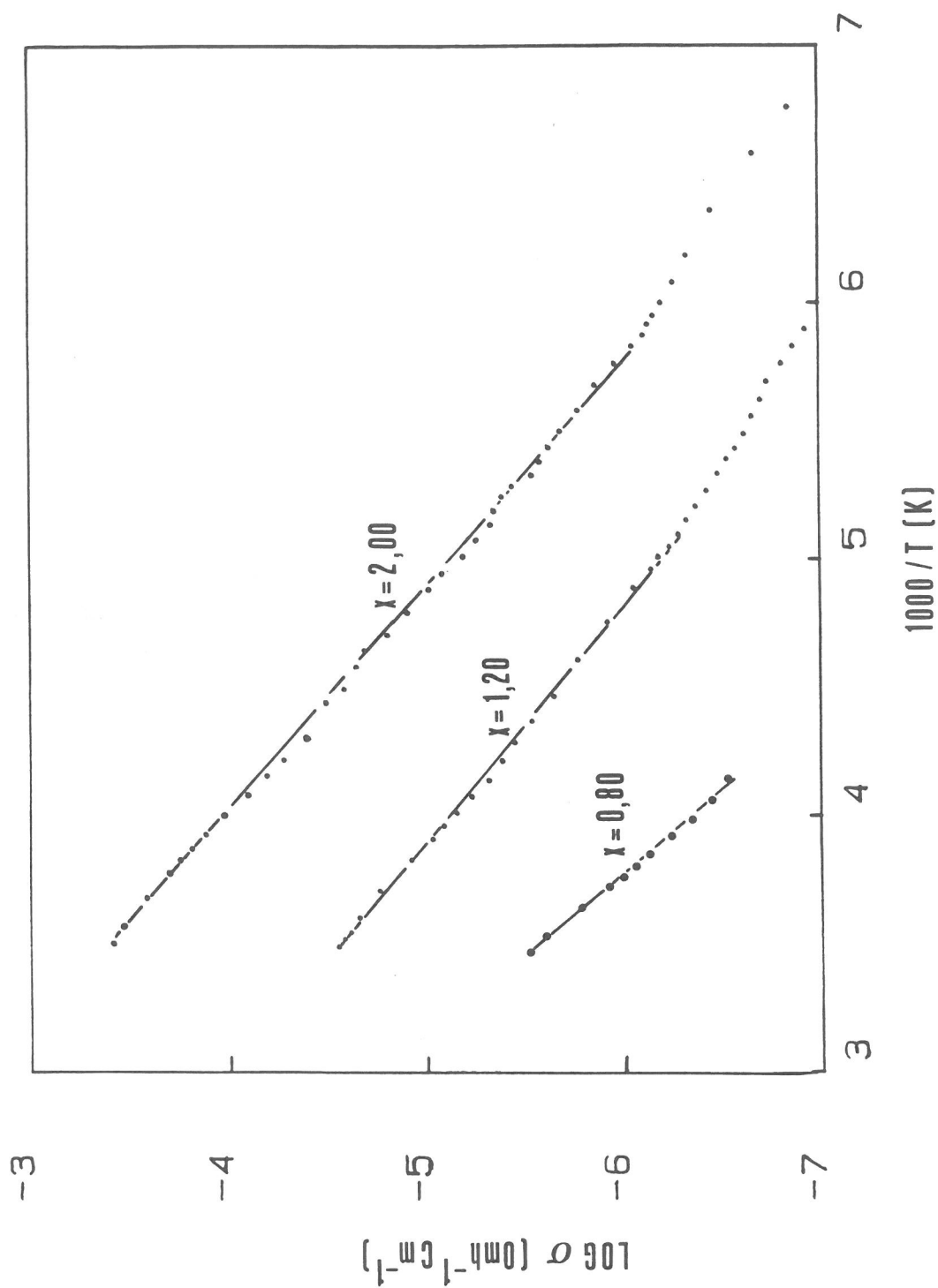


Fig. II.18 :  
Evolution thermique du logarithme de la conductivité électrique des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure type  $T'$  de composition  $x = 0.80$  ;  $1.20$  ;  $2.00$ .

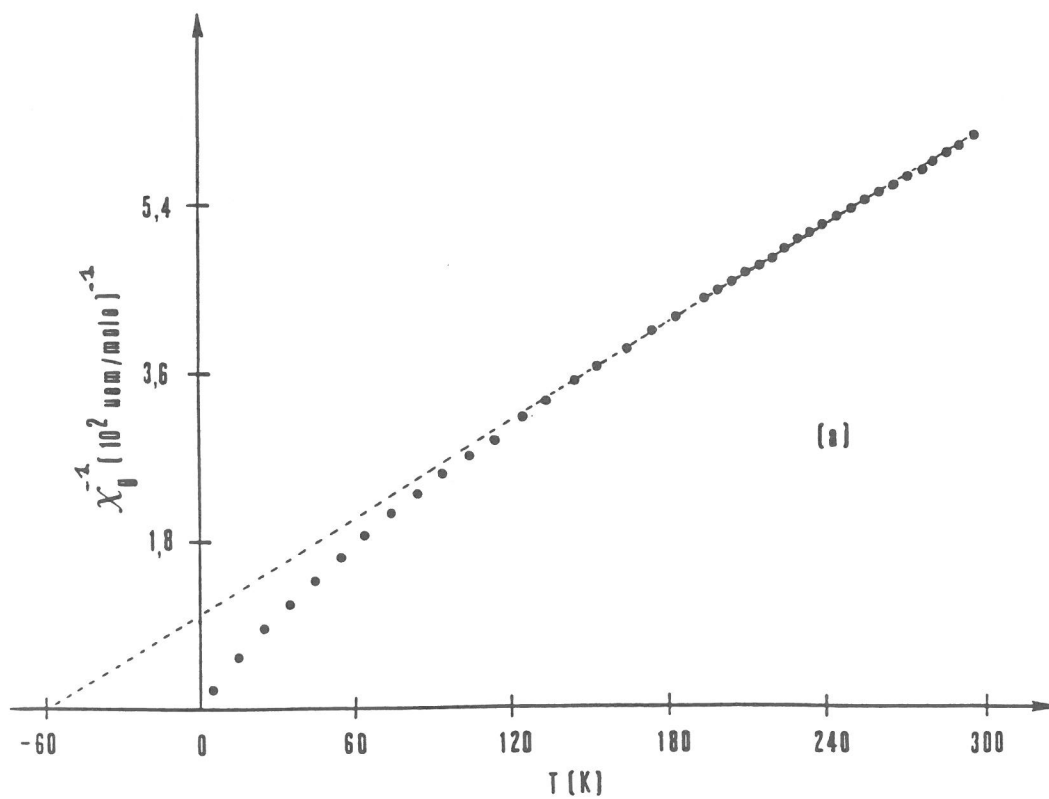
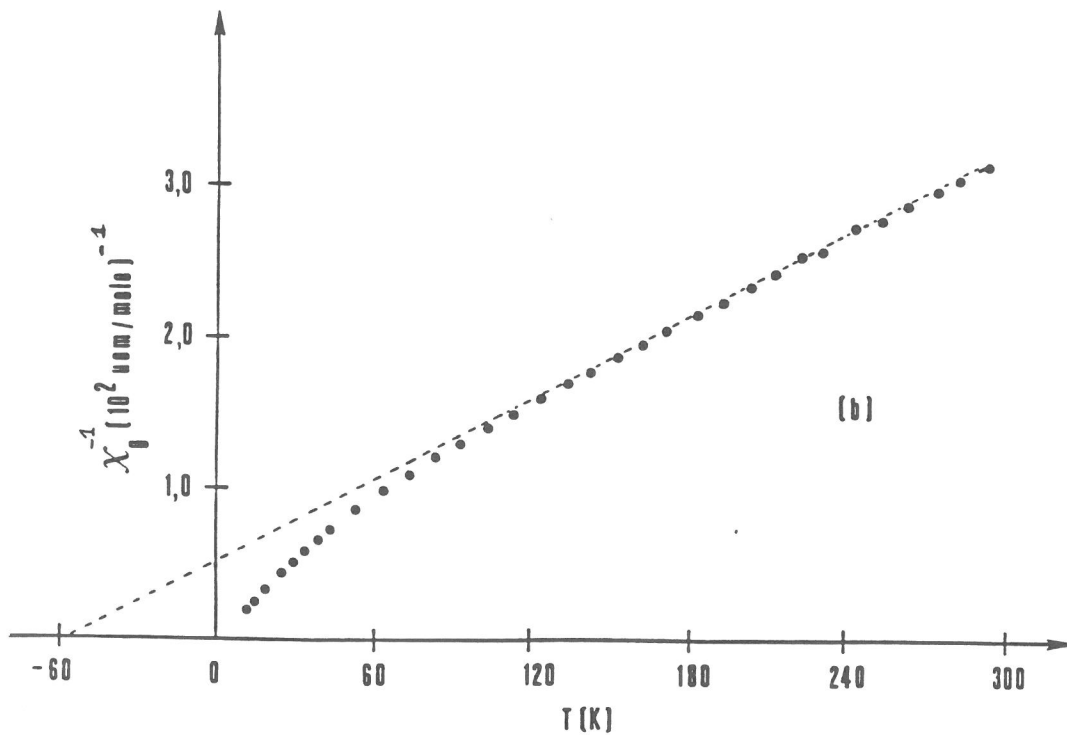
### III.4.2. Propriétés magnétiques

La figure II.19 représente l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique par mole d'échantillon, sous un champ magnétique de 1,8 T, de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de structure T/O et de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  de structure T'. Ces courbes peuvent être décomposées en deux domaines :

- l'un, où  $\chi^{-1}_M = f(T)$  est linéaire, ( $120 < T < 300$  K) caractéristique d'un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss ( $\theta_p = -60$  K).

- l'autre à basse température ( $T < 120$  K), dans lequel on observe un écart à la linéarité.

Les ions  $\text{La}^{3+}$  étant diamagnétiques, le comportement observé résulte de la contribution des ions  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Pour le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , la susceptibilité magnétique observée, résultant des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , est très faible ( $\chi_g \approx 10^{-4}$  uem/mole entre 4 et 300 K) [44]. De plus, dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , il a été montré que la contribution des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est négligeable par rapport à celle des ions  $\text{Nd}^{3+}$  [50]. On peut donc considérer que le comportement observé pour les composés  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  résulte uniquement de la contribution des ions  $\text{Nd}^{3+}$  comme cela a déjà été mentionné par d'autres auteurs [1].



**Fig. II.19 :**

Evolution thermique de la susceptibilité magnétique mesurée sous un champ de 1,8 T de

a)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$

b)  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ .

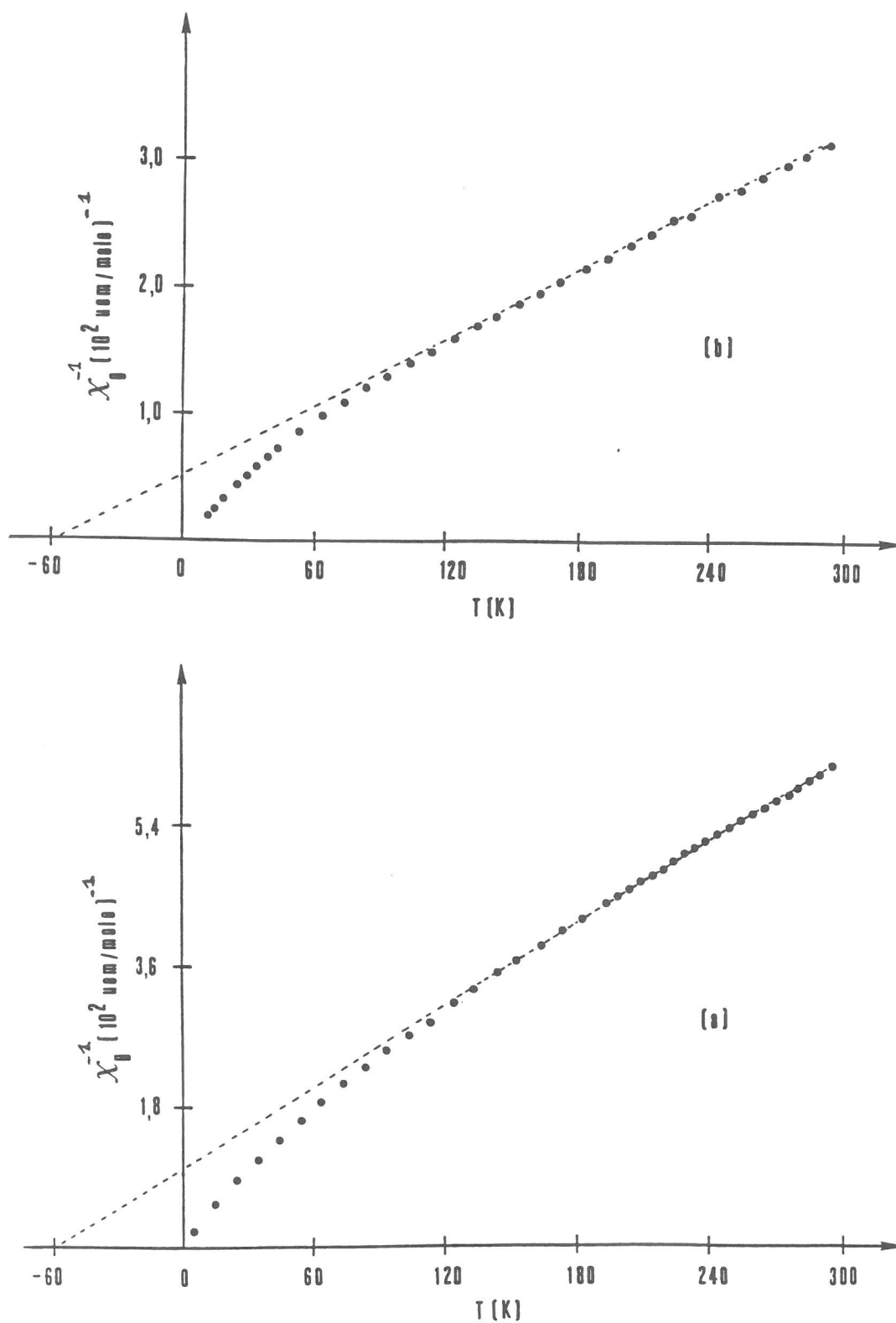
Les valeurs expérimentales de la constante de Curie et du moment effectif ramené à une mole d'ion  $\text{Nd}^{3+}$  sont reportés au tableau II.11 :

**Tableau II.11**

Constante de Curie et moment effectif pour les phases  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{0,80}\text{Nd}_{1,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

Composé	Type structural	$C_{\text{exp.}} \pm 0,02$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ 1 mole $\text{Nd}^{3+}$ $\pm 0,05$	$\mu_{\text{eff}} \text{ calc.} (\mu_B)$
$\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$	T/O	0,56	3,86	3,68
$\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$	T'	1,08	3,79	
$\text{La}_{0,80}\text{Nd}_{1,20}\text{CuO}_4$	T'	2,15	3,79	
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ (selon ref. [50])	T'	3,16	3,56	

La valeur du moment effectif expérimental ramené à une mole d'ion  $\text{Nd}^{3+}$  est un peu plus élevée que la valeur théorique correspondant à cet ion. Ceci est vraisemblablement dû à une quantité plus importante de néodyme que celle qui est annoncée dans les échantillons étudiés. En effet, si l'on tient compte de l'erreur relative sur le taux de néodyme obtenue par analyse quantitative à l'aide de la microsonde électronique ( $\pm 0,03$ ) (Cf. Chapitre I, paragraphe I.1.1.) le moment effectif expérimental est très proche de la valeur théorique ( $\mu_{\text{eff.}} = 3,68 \mu_B$ ).



**Fig. II.19 :**

Evolution thermique de la susceptibilité magnétique mesurée sous un champ de 1,8 T de

a)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$

b)  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ .

Les valeurs expérimentales de la constante de Curie et du moment effectif ramené à une mole d'ion  $\text{Nd}^{3+}$  sont reportés au tableau II.11 :

**Tableau II.11**

Constante de Curie et moment effectif pour les phases  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{0,80}\text{Nd}_{1,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

Composé	Type structural	$C_{\text{exp.}}$ $\pm 0,02$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ 1 mole $\text{Nd}^{3+}$ $\pm 0,05$	$\mu_{\text{eff}} \text{ calc.}$ ( $\mu_B$ )
$\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$	T/O	0,56	3,86	3,68
$\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$	T'	1,08	3,79	
$\text{La}_{0,80}\text{Nd}_{1,20}\text{CuO}_4$	T'	2,15	3,79	
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ (selon ref. [50])	T'	3,16	3,56	

La valeur du moment effectif expérimental ramené à une mole d'ion  $\text{Nd}^{3+}$  est un peu plus élevée que la valeur théorique correspondant à cet ion. Ceci est vraisemblablement dû à une quantité plus importante de néodyme que celle qui est annoncée dans les échantillons étudiés. En effet, si l'on tient compte de l'erreur relative sur le taux de néodyme obtenue par analyse quantitative à l'aide de la microsonde électronique ( $\pm 0,03$ ) (Cf. Chapitre I, paragraphe I.1.1.) le moment effectif expérimental est très proche de la valeur théorique ( $\mu_{\text{eff.}} = 3,68 \mu_B$ ).



***CHAPITRE IV******INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LES  
PHASES DU SYSTEME  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$***

#### ***IV.1. Influence de la pression d'oxygène sur le domaine d'existence des phases T/O***

##### ***IV.1.1. Evaluation quantitative de la proportion relative des phases de type T/O et T' dans un mélange***

Le traitement sous pression d'oxygène que nous avons appliqué au système concerné, dans les conditions reportées au chapitre I (paragraphe I.1.2.), provoque des modifications dans la proportion relative des phases de type T/O et T'. Afin d'évaluer l'influence de ce traitement, nous avons réalisé un étalonnage basé sur le rapport de l'intensité des raies de diffraction correspondant aux plans réticulaires (220) pour la phase T/O et (200) pour la phase T'.

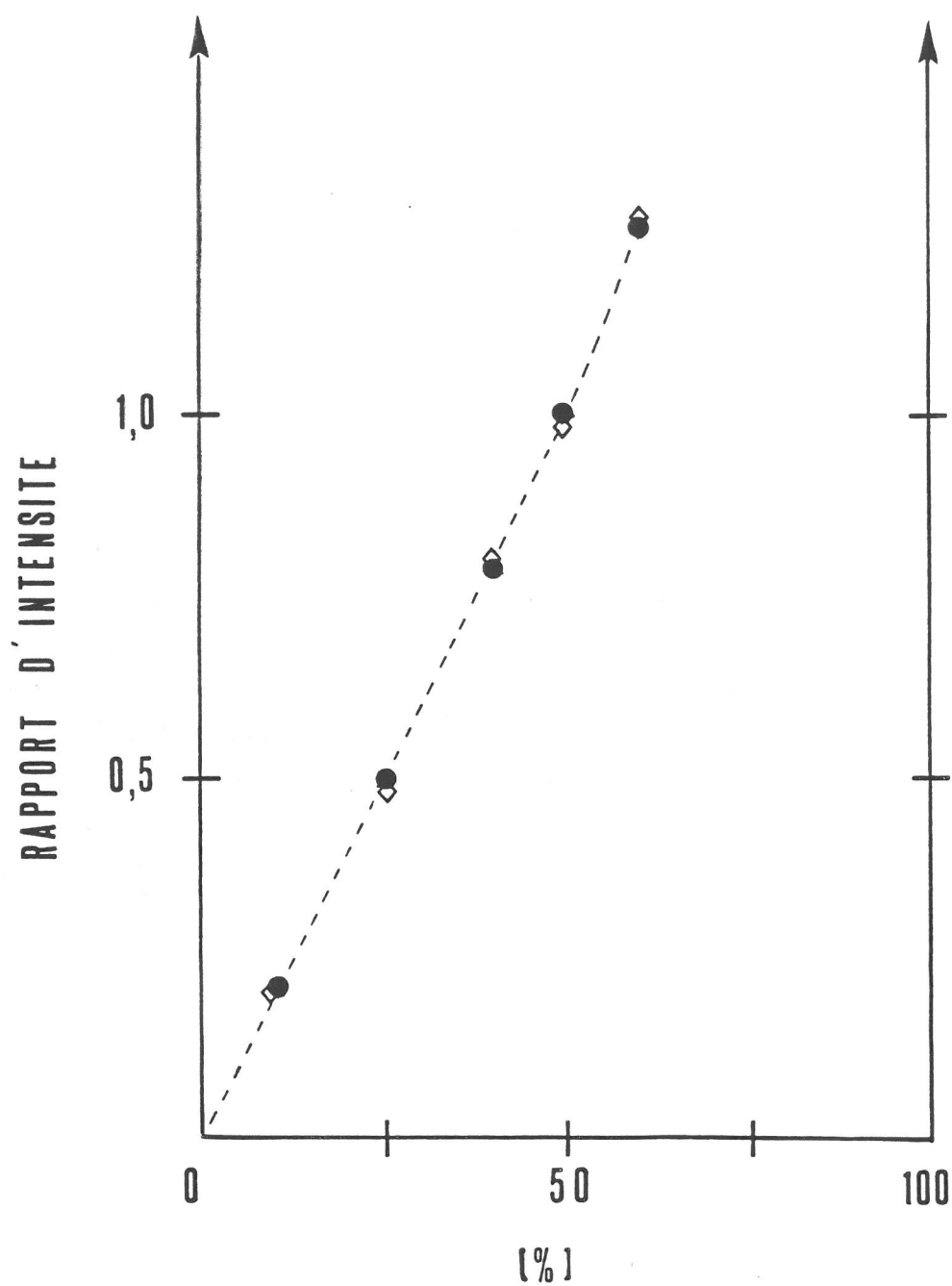
Des mélanges étalons comportant des proportions variables de deux phases T/O ( $x = 0,30$ ) et T' ( $x = 1,2$ ) ont été réalisés et le rapport de l'intensité des deux raies de référence a été mesuré. Les résultats obtenus sont reportés à la figure II.20. L'incertitude sur le taux ainsi déterminée peut être estimée à  $\pm 5 \%$ .

##### ***IV.1.2. Détermination des conditions optimales de traitement sous pression d'oxygène***

###### ***IV.1.2.1. Choix de la pression d'oxygène***

Cette étude a été plus particulièrement réalisée sur le composé  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_4$  de structure T'. Divers traitements sous pression d'oxygène ont été effectués. Les résultats obtenus sont reportés au Tableau II.12.

Une transformation partielle de la phase de type T' en phase de type T/O est observée après traitement à  $930^\circ\text{C}$  pour des pressions inférieures à 40 MPa. A cette température, la proportion de la phase de type T/O augmente avec la pression d'oxygène et



**Fig. II.20 :**  
 Rapport d'intensité  $I_{220}(T/O)/I_{200}(T')$  (cercles pleins) et  $I_{200}(T')/I_{220}(T/O)$  (losanges vides) en fonction de la proportion de phase de type T/O et T' respectivement.

pour une valeur de 40 MPa, la transformation en phase T/O est totale. Compte tenu de ces résultats, nous avons décidé d'effectuer les traitements sous des pressions d'oxygène au moins égales à 40 MPa.

#### IV.1.2.2. Choix de la température

La température maximale de traitement est conditionnée par les propriétés mécaniques des enceintes réactionnelles, dont la limite d'élasticité dans les conditions de pression mises en jeu ne permet pas de travailler à la fois à des pressions et des températures élevées (Fig. II.21).

Comme le montre le tableau II.12, en deçà de 910°C, quelle que soit la pression utilisée, la transformation de la phase type T' en type T/O n'est que partielle. Au-delà de cette température, à 930°C par exemple, et pour une pression d'oxygène de 40 MPa, la phase  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_4$  de type T' est totalement transformée en type T/O. Par contre, la phase de composition  $\text{La}_{1,20}\text{Nd}_{0,80}\text{CuO}_4$  de structure T' ne peut être transformée totalement à une température inférieure ou égale à 940°C, température maximale admissible pour les enceintes pour une pression de 40 MPa. Toutefois, la quantité résiduelle de phase de type T' devient très faible ( $\approx 10\%$ ) après un traitement effectué sous une pression d'oxygène de 40 MPa, à 940°C (Fig. II.22).

La température nécessaire pour induire la transformation structurale de la phase de type T' en type T/O est donc supérieure à 910°C pour une pression d'oxygène de 40 MPa et semble augmenter avec le taux de néodyme.

#### IV.1.2.3. Choix de la durée de traitement

De manière à étudier l'influence de la durée du traitement sur le taux de conversion des phases de type T' en type T/O, la phase de composition  $\text{La}_{1,20}\text{Nd}_{0,80}\text{CuO}_4$  a été soumise à une pression d'oxygène de 40 MPa à 940°C pendant 15 et 30 heures. Les résultats ont montré que le taux de conversion était sensiblement le même : 90 %. La prolongation du traitement au-delà de 15 heures ne semble donc pas modifier de façon notable les résultats obtenus dans les conditions de traitement utilisées.

TABLEAU II.12

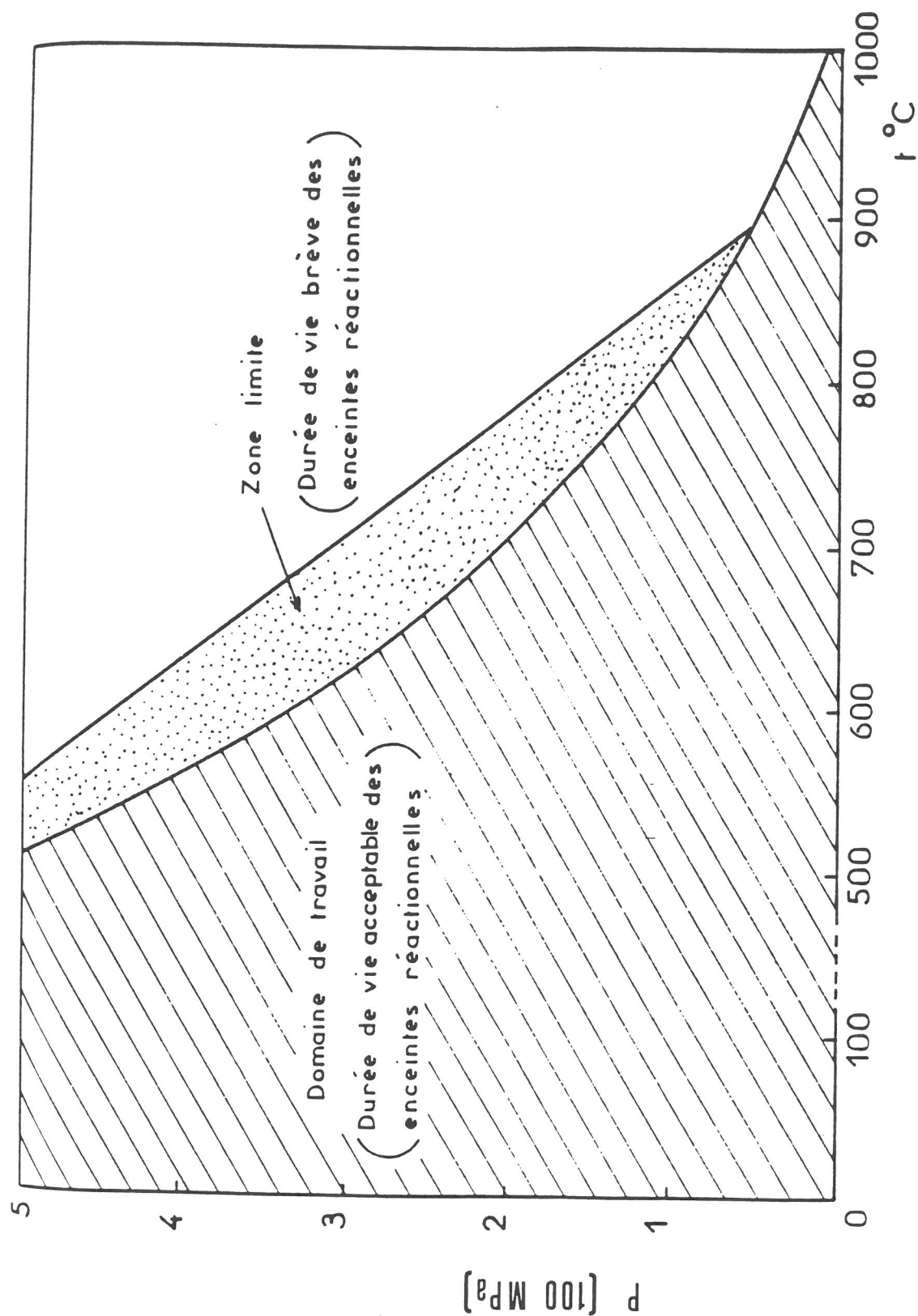
Proportions des phases de types T/O et T' dans le produit obtenu après traitement sous pression d'oxygène des phases de type T' de composition  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_4$  (a) et  $\text{La}_{1,20}\text{Nd}_{0,80}\text{CuO}_4$  (b)

a)  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_4$  (100 % T')

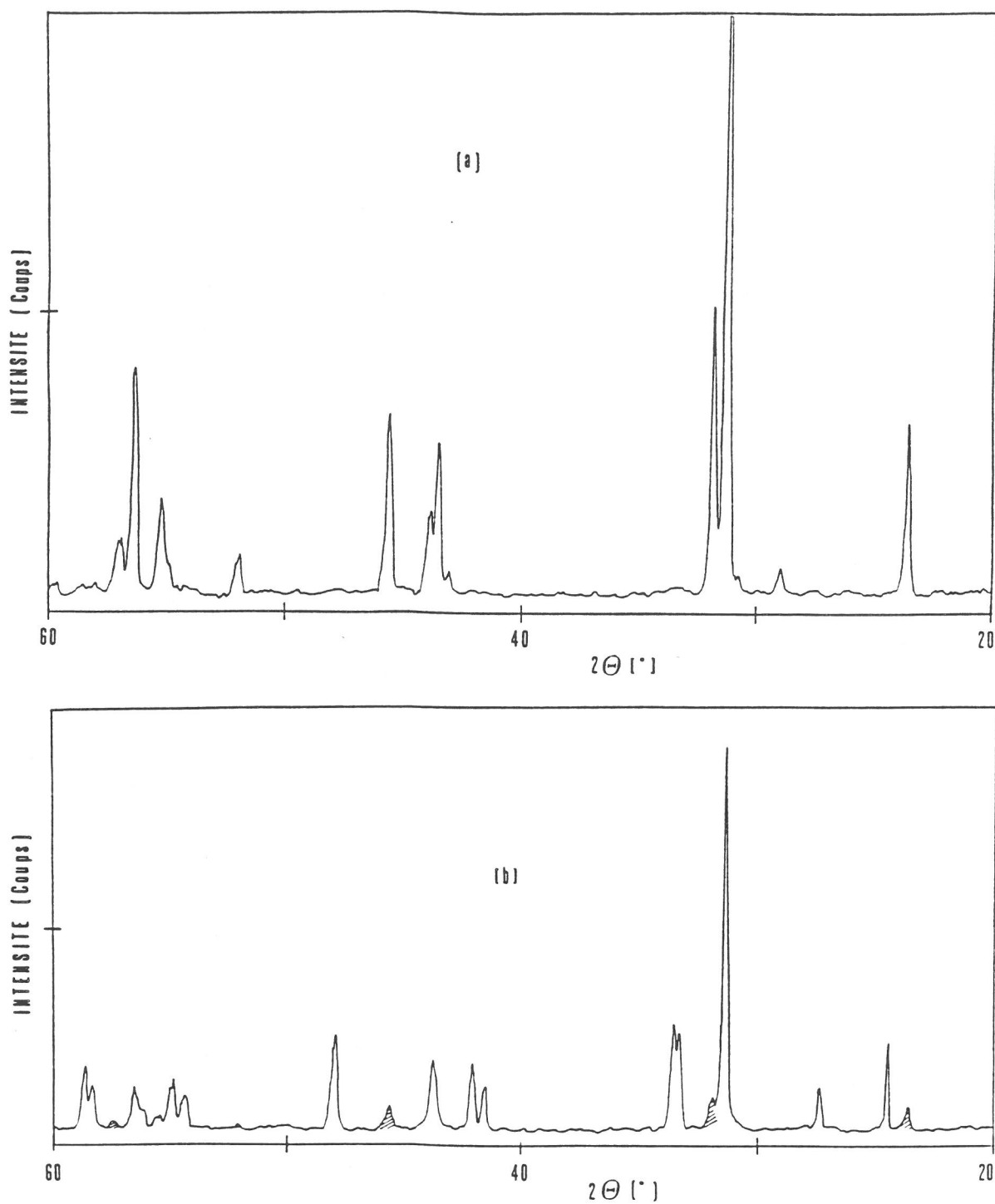
Température de réaction (°C)	Temps de réaction (h)	Pression d'oxygène (MPa)	Résultats obtenus
800	42	100	50 % T/O + 50 % T'
900	15	40	65 % T/O + 35 % T'
910	15	40	85 % T/O + 15 % T'
920	15	40	100 % T/O
930	15	20	10 % T/O + 90 % T'
930	15	30	90 % T/O + 10 % T'
930	15	40	100 % T/O

b)  $\text{La}_{1,20}\text{Nd}_{0,80}\text{CuO}_4$  (100 % T')

Température de réaction (°C)	Temps de réaction (h)	Pression d'oxygène (MPa)	Résultats obtenus
850	15	80	20 % T/O + 80 % T'
900	48	60	40 % T/O + 60 % T'
910	15	40	55 % T/O + 45 % T'
930	15	40	85 % T/O + 15 % T'
940	15	40	90 % T/O + 10 % T'
930	30	40	90 % T/O + 10 % T'



**Fig. II.21 :**  
Conditions d'utilisation en pression d'oxygène et en température des enceintes réactionnelles.



**Fig. II.22 :**

Diffractogrammes des rayons X de  $\text{La}_{1.20}\text{Nd}_{0.80}\text{CuO}_{4+\delta}$

(a) après synthèse à l'air :  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t = 48\text{h}$

(b) après traitement sous pression d'oxygène :  $P_{\text{O}_2} = 40\text{ MPa}$ ,  
 $T = 940^\circ\text{C}$ ,  $t = 15\text{h}$

(Les raies achurée correspondent à un résidu de phase T').

*IV.1.3. Evolution du domaine de stabilité de la structure type T/O après traitement sous pression d'oxygène. Analyse radiocristallographique et chimique des phases transformées*

Après traitement sous pression d'oxygène, dans les conditions reportées à la page précédente, il apparaît que la limite supérieure du domaine de stabilité de la solution solide de type T/O est déplacée vers les plus fortes teneurs en néodyme par rapport aux résultats observés après synthèse à l'air (Fig. II.23).

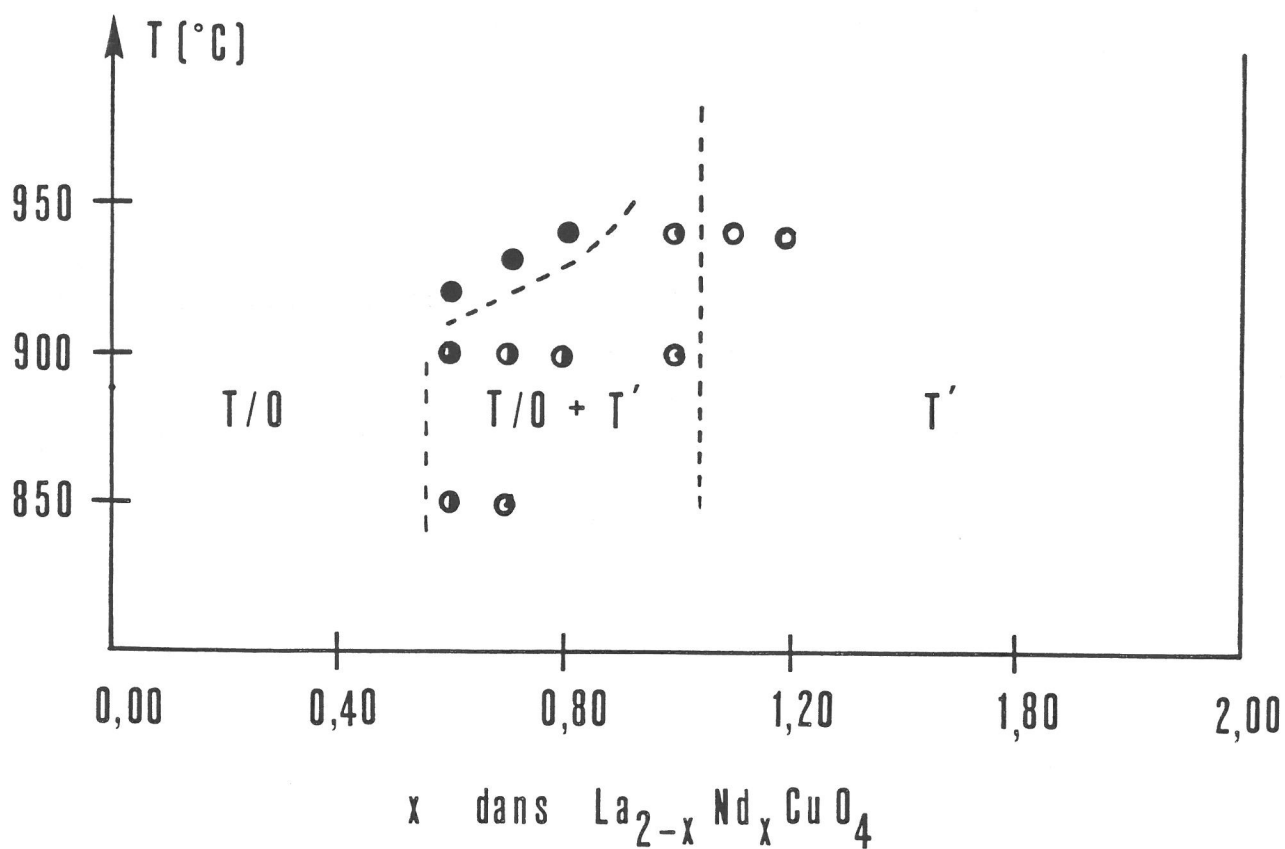
Dans le domaine de température compris entre 910°C et 940°C, la limite de stabilité de la solution solide de type T/O correspond à une composition voisine de  $x = 0,80$ . Au-delà de cette composition et jusqu'à  $x = 1$ , la transformation n'est que partielle et la quantité de phase de type T/O dans le mélange diminue quand le taux de néodyme augmente (domaine biphasé) (Tab. II.13).

**TABLEAU II.13**

Proportions des phases de type T/O et T' après un traitement sous pression d'oxygène de 40 MPa pendant 15 heures de quelques compositions de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T'

x (Nd)	Température (°C)	Résultats
0,60	910	100% T/O
0,70	920	100 % T/O
0,80	940	90 % T/O + 10 % T'
0,90	940	55 % T/O + 45 % T'
1,00	940	15 % T/O + 85 % T'
1,10	940	100 % T'
1,20	940	100 % T'





**Fig. II.23 :**

Domaine d'existence des phases T/O et T' au sein du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$  après traitement sous pression d'oxygène à 40 MPa à diverses températures

Pour des compositions en néodyme supérieures à 1, le traitement sous pression d'oxygène ne fait apparaître aucune trace de la phase de type T/O.

Les phases de type T/O obtenues sous l'effet de la pression d'oxygène sur des phases de type T', puis traitées à l'air à 1000°C pendant 48 heures, se transforment réversiblement en structure de type T'. Toutefois, ces phases T/O restent stables à l'air à température ambiante, puisqu'aucune évolution des paramètres cristallins n'a été observée en fonction du temps (pour une durée de plusieurs mois).

#### IV.1.3.1. Analyse radiocristallographique

La transformation structurale se traduit par une modification profonde des paramètres cristallins, puisque les deux types structuraux concernés ont des rapports c/a assez différents (Tab. II.14). De plus, une diminution importante du volume de la maille est observée, ce qui reflète l'augmentation de la masse volumique après le traitement sous pression d'oxygène.

#### IV.1.3.2. Dosages chimiques

Consécutivement au traitement sous pression d'oxygène, on observe le passage d'une phase sous-stoechiométrique à une phase sur-stoechiométrique en oxygène traduisant ainsi la présence d'oxygène interstitiel dans la phase de type T/O formée. Le composé correspondant à  $x = 0,80$  présente un écart à la stoechiométrie  $\delta$  faible du fait d'une quantité non négligeable de phase T' encore présente dans l'échantillon qui perturbe le dosage chimique.

TABLEAU II.14

Données cristallographiques et analytiques pour les compositions  
 $x = 0,60, 0,70$  et  $0,80$  du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$   
 avant (a) et après traitement sous pression d'oxygène (b)

$x (\text{Nd})$ $\pm 0,03$		$\delta$ $\pm 0,01$	$a(\text{\AA})$ $\pm 0,005$	$b(\text{\AA})$ $\pm 0,005$	$c(\text{\AA})$ $\pm 0,005$	$c/a$ $\pm 0,005$	$V/Z$ $\pm 0,05$
0,60	(a)	-0,03	5,635	5,635	12,445	2,208	98,90
	(b)	+0,03	5,341	5,398	13,075	2,435	94,24
0,70	(a)	-0,02	5,633	5,633	12,420	2,205	98,51
	(b)	+0,03	5,342	5,390	13,065	2,434	94,04
0,80	(a)	-0,01	5,631	5,631	12,398	2,201	98,29
	(b)	+0,01	5,345	5,395	13,061	2,432	94,16

#### ***IV.1.4. Conclusion***

L'application de la pression d'oxygène sous 40 MPa et à des températures appropriées a permis d'étendre le domaine de stabilité de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O de  $x = 0,50$  à  $x \approx 0,80$  en induisant la transformation structurale  $T' \rightarrow T/O$ .

Cette transformation s'accompagne d'une augmentation significative de la valeur de  $\delta$ , entraînant le passage d'une phase sous-stoechiométrique à une phase sur-stoechiométrique en oxygène. Cet oxygène excédentaire permet, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, de contribuer au relâchement des contraintes dans les couches  $\text{CuO}_2$  et  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  et donc de favoriser la formation de la structure T/O au détriment de la structure T'.

De plus, la température requise pour la transformation augmente avec le taux de néodyme à pression constante, ce qui suggère que la diffusion de l'oxygène dans les phases de structure T' deviendrait de plus en plus difficile. L'application d'une pression d'oxygène de 1,6 GPa à 1000°C sur la phase de type T' de composition  $\text{LaNdCuO}_4$  dans un appareillage de type "belt" en présence de  $\text{KClO}_3$  a permis d'augmenter de manière significative le taux de phase de type T/O observé par rapport à un traitement sous 40 MPa d'oxygène à 940°C (40 % contre 15 % de phase de type T/O). Une augmentation de la température à 1300°C à une pression identique n'a pas permis d'améliorer ce résultat et un accroissement de la pression a entraîné une décomposition de la phase étudiée, comme cela a déjà été observé dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [40].

#### ***IV.2. Influence de la pression d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques des phases de type T/O du système $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$***

Le traitement sous hautes pressions d'oxygène de la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  de type T/O ayant permis de mettre en évidence un comportement supraconducteur en deçà de 40 K, il nous a paru intéressant d'effectuer un traitement analogue sur quelques compositions particulières de la solution solide de type T/O du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ .

#### *IV.2.1. Etude de l'ensemble des phases T/O après traitement sous pression d'oxygène*

Dans le but d'obtenir des résultats plus comparables, nous avons traité les divers échantillons étudiés dans les mêmes conditions expérimentales :  $P_{O_2} = 120$  MPa et  $T = 800^\circ\text{C}$ .

##### IV.2.1.1. Analyse radiocristallographique

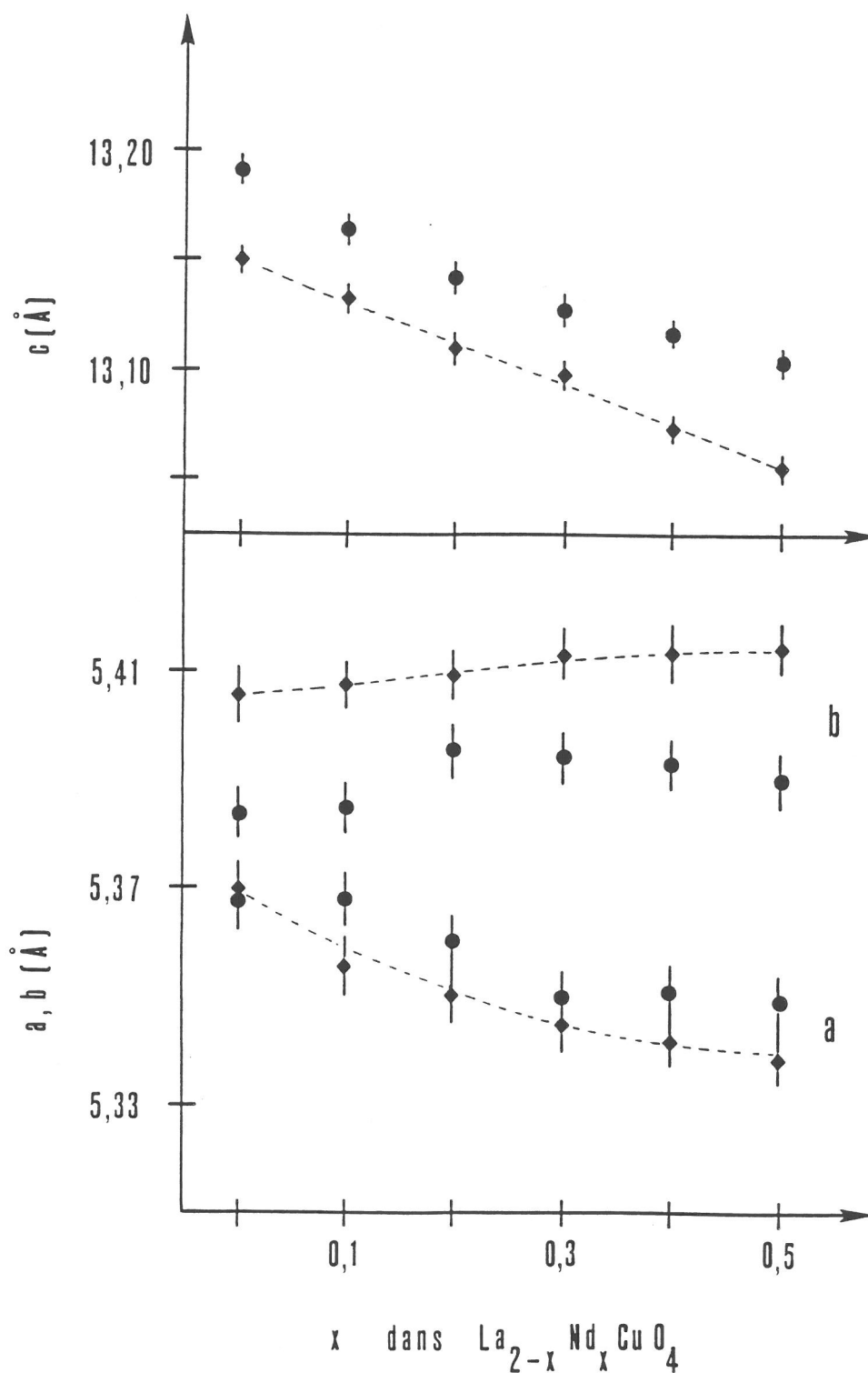
Les résultats reportés à la figure II.24, montrent que pour chaque composition la distorsion orthorhombique, représentée par la différence entre les paramètres cristallins  $a$  et  $b$ , diminue, alors que le paramètre  $c$  augmente ( $\Delta c/c \approx 0,3\%$ ).

Cette observation expérimentale est en accord avec l'hypothèse développée précédemment, selon laquelle l'insertion d'oxygène dans les couches  $\text{La}_2\text{O}_2$  permet de relâcher les contraintes équatoriales dans la structure et donc de diminuer la distorsion orthorhombique, tout en augmentant le paramètre  $c$  pour minimiser les contraintes axiales au sein de ces couches.

De plus, on remarque que la distorsion orthorhombique s'accroît lorsque la fraction molaire de néodyme augmente, alors que le paramètre  $c$  diminue en raison de la plus petite taille de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  ( $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,163 \text{ \AA}$ ) par rapport à  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,216 \text{ \AA}$ ) [18].

##### IV.2.1.2. Analyse chimique

L'utilisation de hautes pressions d'oxygène permet d'augmenter le taux d'oxygène interstitiel  $\delta$  par rapport au matériau de départ. Ainsi, dans les conditions expérimentales utilisées ( $P_{O_2} = 120$  MPa et  $T = 800^\circ\text{C}$ ), la valeur de  $\delta$  est proche de 0,04 (Tab. II.15).

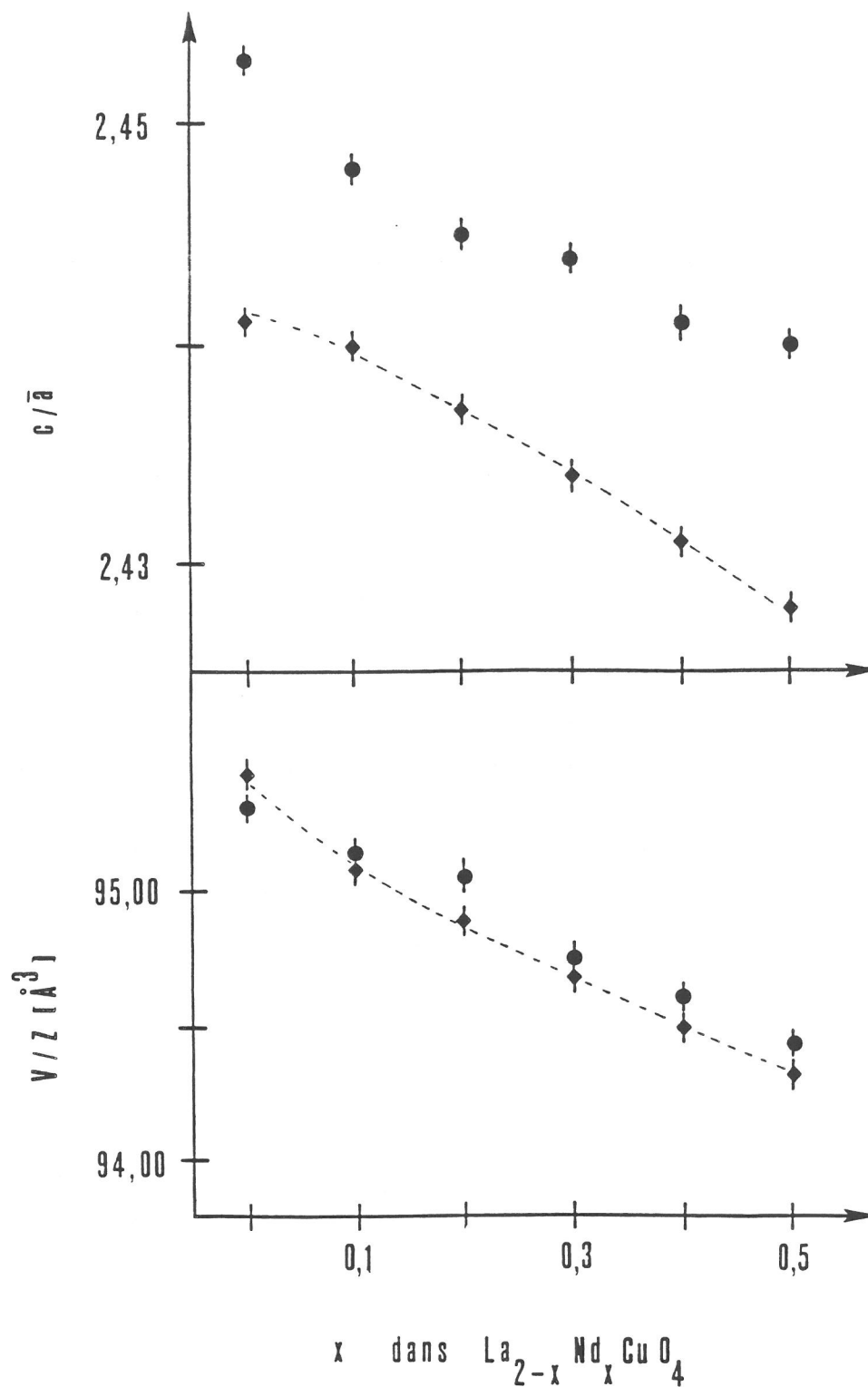


**Fig. II.24a :**

Evolution des paramètres cristallins  $a$ ,  $b$  et  $c$  en fonction du taux de néodyme  $x$ .

Losanges : traitement à l'air

Cercles : traitement sous pression d'oxygène (80 MPa, 800°C).



**Fig. II.24b :**

Evolution du rapport  $c/a$  et du volume de maille par groupement formulaire  $V/Z$  en fonction du taux de néodyme  $x$ .

Cercles : traitement sous pression d'oxygène (120 MPa, 800°C)

Losanges : traitement à l'air.

TABLEAU II.15

Ecart à la stoechiométrie  $\delta$  en oxygène après synthèse à l'air (a), après traitement sous pression d'oxygène (120 MPa, 800°C) (b)

x (Nd)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
$\delta (\pm 0,01)$ (a)	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02
$\delta (\pm 0,01)$ (b)	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05

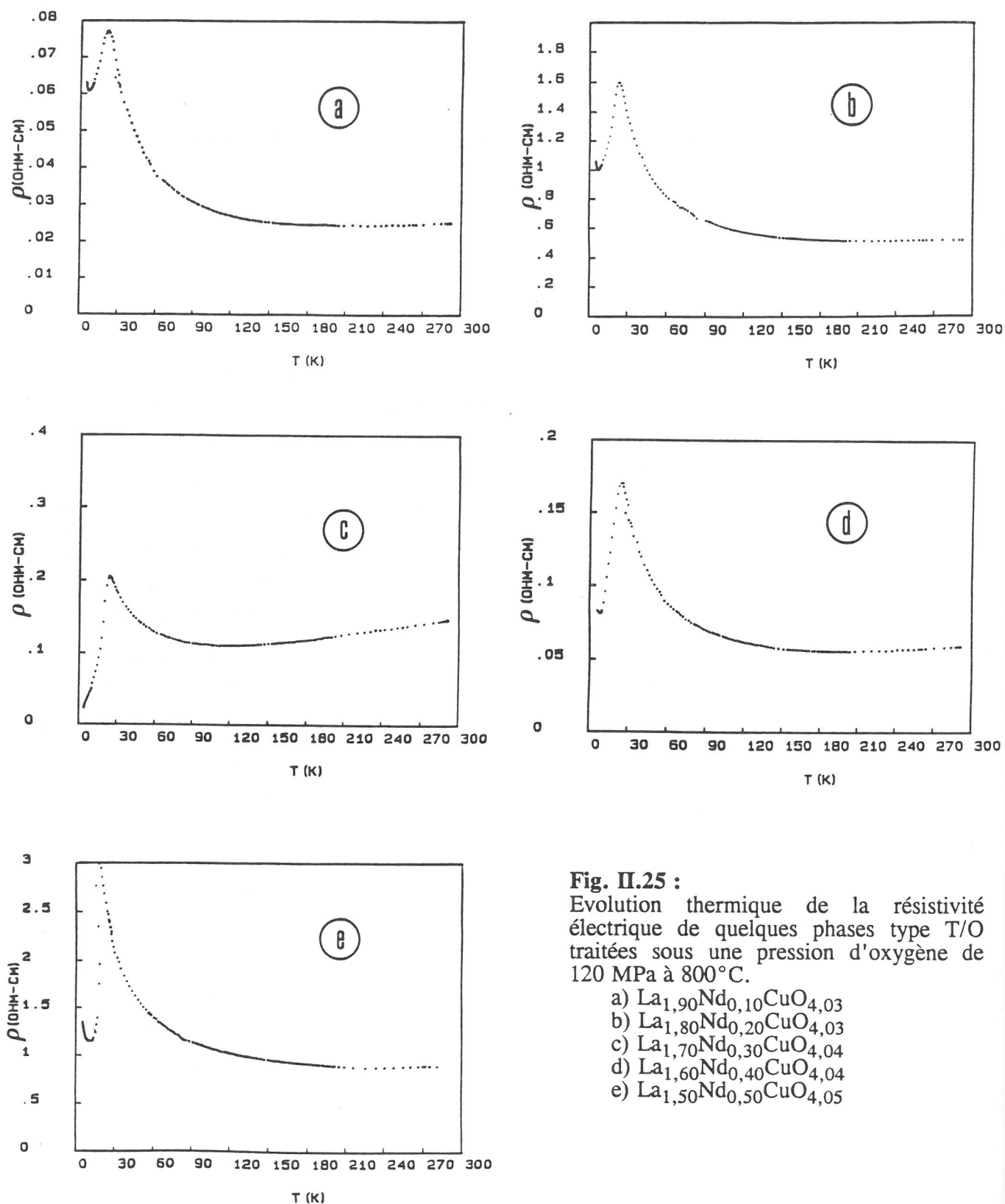
#### IV.2.1.3. Mesures électriques et magnétiques

La figure II.25 représente l'évolution thermique de la résistivité pour chaque composition étudiée après traitement sous pression d'oxygène (120 MPa, 800°C). L'analyse de ces courbes permet de mettre en évidence plusieurs points communs :

- pour une température supérieure à 120 K environ, une diminution de la résistivité correspondant à un comportement de type métallique,
- pour une température comprise entre 20 et 120 K environ, une augmentation de la résistivité,
- en deçà de 20 K, une chute brutale de la résistivité.

Un comportement similaire a été mis en évidence dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  pour de faibles taux d'oxygène insérés ( $\delta \leq 0,04$ ), à la différence près qu'au voisinage de 200 K, un maximum dans l'évolution thermique de la résistivité a été observé. Ce maximum a été tout d'abord attribué à un ordre antiferromagnétique tridimensionnel entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  [44]. Plus récemment, Ryder *et al.* ont montré que ce maximum pourrait s'interpréter par l'apparition d'une décomposition spinodale en-deçà de 250 K [50]. Ce phénomène a été mis en évidence lors de l'étude de l'évolution thermique de la résistivité électrique du composé  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,03}$  préalablement traité sous pression d'oxygène, qui présente, selon la vitesse de refroidissement de l'échantillon, un phénomène d'hystérésis. Ce résultat a été confirmé sur le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,02}$  oxydé par voie électrochimique (Fig. II.26) [51]. En deçà de 250 K, cette décomposition conduirait à la formation au sein d'une phase essentiellement isolante de domaines riches en oxygène dans lesquels la conductivité est de type métallique et qui deviendraient supraconducteurs à basse





**Fig. II.25 :**  
Evolution thermique de la résistivité électrique de quelques phases type T/O traitées sous une pression d'oxygène de 120 MPa à 800°C.

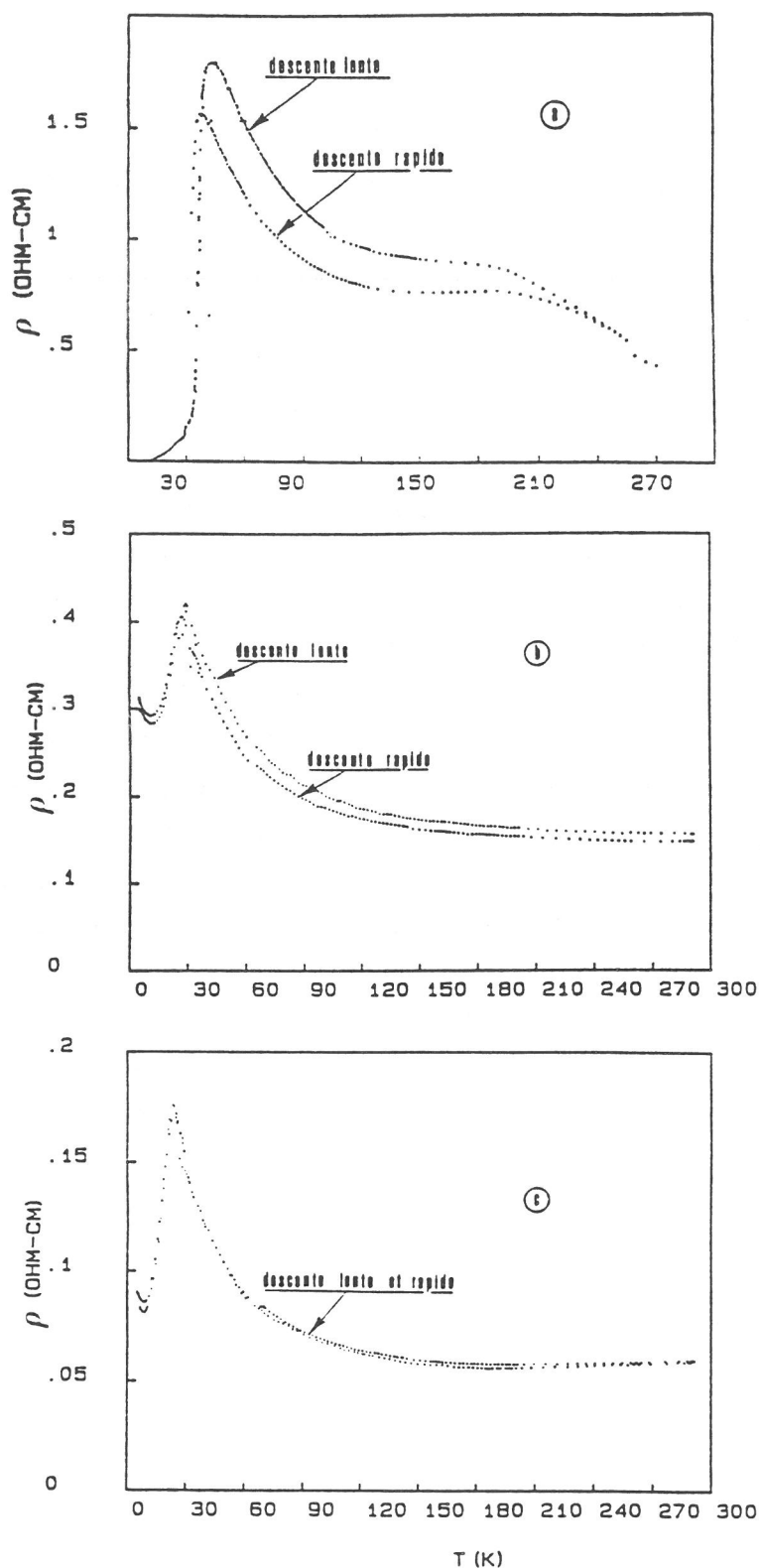
- a)  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,03}$
- b)  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_{4,03}$
- c)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,04}$
- d)  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,04}$
- e)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,05}$

température. Parallèlement, les résultats de diffraction neutronique ont montré qu'au-dessous de la température ambiante un domaine biphasé apparaît conduisant à une phase stoechiométrique de symétrie Bmab et une phase plus riche en oxygène (supraconductrice) de symétrie Fmmm [19,52]. La phase supraconductrice à basse température ne percollerait pas, ce qui entraînerait une diminution de la résistivité sans obtenir une annulation de celle-ci. Un tel comportement est observé pour les composés étudiés dans ce travail.

Dans le cas des phases T/O contenant du néodyme, aucune anomalie n'est visible dans les courbes de résistivité électrique au voisinage de 200 K (Cf. Figure II.25), ce qui suggère, d'après les travaux cités précédemment, l'absence de décomposition spinodale au sein de la phase suroxygénée. Afin de vérifier ce point de manière plus précise, une étude de l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température a été réalisée avec diverses vitesses de refroidissement sur le composé  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,03}$  (composition très proche de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) préalablement traité sous pression d'oxygène (180 MPa/800°C) (Fig. II.26). Une différence entre les courbes de résistivité électrique beaucoup plus faible que pour  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,02}$  est observée, ce qui laisse supposer que la présence de quantité croissante de néodyme dans les phases étudiées semblerait empêcher cette décomposition spinodale. C'est effectivement ce que nous avons constaté dans le cas de  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,04}$  préalablement traité sous une pression d'oxygène de 120 MPa à 800°C qui ne présente aucun phénomène d'hystérésis sur le plan de l'évolution thermique de la résistivité électrique en fonction de la vitesse de refroidissement de l'échantillon (Fig. II.26). Il est à noter que les mesures électriques ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales avec le même appareillage sur les trois échantillons étudiés. Ces résultats suggèrent donc que la décomposition spinodale signalée dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $\delta \leq 0,04$ ) n'existe pas pour les composés  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  de même structure.

Une étude cristallographique par diffraction des neutrons à basse température pourraient apporter des informations complémentaires sur ce point.

La comparaison de courbes relatives aux différentes compositions étudiées met en évidence une diminution de la température de transition à partir de laquelle la résistivité décroît rapidement (désignée par  $(T_{\text{on-set}})$ ) lorsque la fraction molaire de néodyme  $x$  augmente (Tab. II.16).



**Fig. II.26 :**

Evolution thermique de la résistivité en fonction de la vitesse de refroidissement du composé.

a)  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.02}$  (selon réf. [51]),

b)  $\text{La}_{1.90}\text{Nd}_{0.10}\text{CuO}_{4.03}$

c)  $\text{La}_{1.60}\text{Nd}_{0.40}\text{CuO}_{4.04}$

TABLEAU II.16

Température de transition ( $T_{\text{on-set}}$ ) en fonction de  $x$  dans les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  traitées sous pression d'oxygène

$x$ (Nd)	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
$T_{\text{on-set}}$ (K)	39	29	26	25	20	19

Une étude magnétique réalisée sur les phases étudiées à l'aide d'un magnétomètre de Foner sous un champ de 10 mT, à basse température n'a révélé aucun comportement diamagnétique, ce qui suggère que la proportion de phase supraconductrice est très faible. En revanche, il a été montré qu'après un traitement sous pression d'oxygène de 50 MPa à 800°C,  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$  est faiblement diamagnétique [40,51].

Ces résultats montrent par conséquent que le phénomène de supraconductivité est de plus en plus difficile à obtenir dans le cas des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  contenant du néodyme et nécessite vraisemblablement un taux d'oxygène plus élevé. C'est pourquoi une étude visant à préciser l'influence de diverses conditions de pression d'oxygène a été réalisée sur le composé  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$ .

**IV.2.2. Influence de la pression d'oxygène sur le composé**  
 **$\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$**

**IV.2.2.1. Etude radiocristallographique et analytique**

Les données cristallographiques et analytiques sont reportées au tableau II.17.

**TABLEAU II.17**

Données analytiques et cristallographiques relatives à la phase  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de structure T/O après traitement sous diverses pressions d'oxygène

Pression Température	$\delta$ $\pm 0,01$	$a(\text{\AA})$ $\pm 0,005$	$b(\text{\AA})$ $\pm 0,005$	$a-b(\text{\AA})$ $\pm 0,010$	$c(\text{\AA})$ $\pm 0,005$	$c/\bar{a}(\text{\AA})$ $\pm 0,005$	$V/Z(\text{\AA})^3$ $\pm 0,05$
120 MPa/800°C	0,04	5,350	5,394	0,044	13,132	2,445	94,74
180 MPa/800°C	0,04	5,350	5,392	0,042	13,139	2,446	94,75
1,6 GPa/800°C*	0,05	5,351	5,388	0,037	13,147	2,449	94,76

\* Traitement effectué en phase solide dans un appareillage de type "belt",  
 La source d'oxygène étant la décomposition thermique *in situ* de  $\text{KClO}_3$ .

L'écart à la stoechiométrie en oxygène  $\delta$  augmente légèrement avec la pression appliquée. Toutefois, il n'a pas été possible d'observer une différence notable de  $\delta$  dans le cas des échantillons traités sous 120 MPa et 180 MPa. Parallèlement, un accroissement du paramètre  $c$  et une diminution du paramètre  $b$ , donc de la distorsion orthorhombique, sont observés. Ceci entraîne par conséquent une augmentation du rapport  $c/\bar{a}$  ( $\bar{a} = (a + b)/2$ ). Ces résultats sont en accord avec les remarques précédemment faites sur ce point (Cf. paragraphe IV.2.1.1).

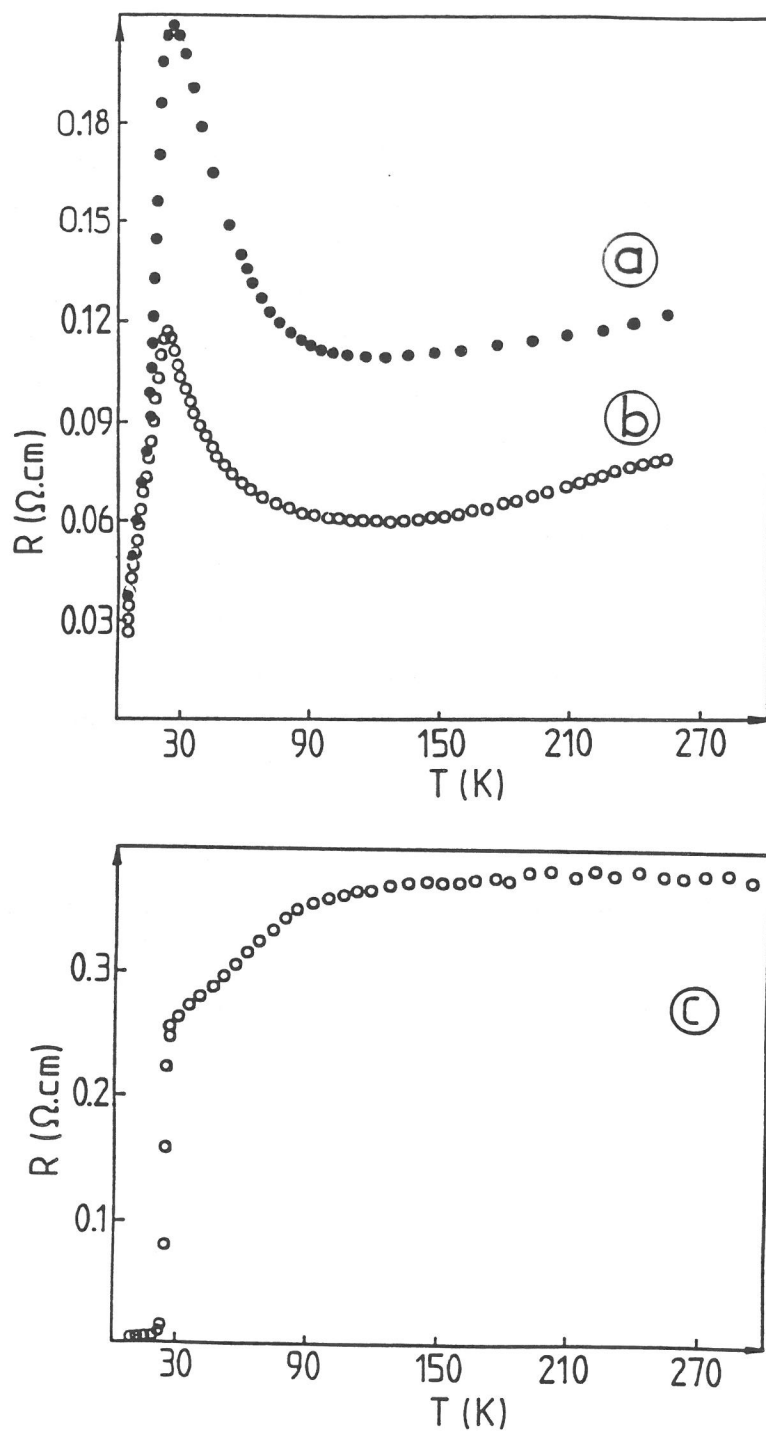
#### IV.2.2.2. Mesures électriques et magnétiques

L'évolution thermique de la résistivité de deux échantillons traités respectivement sous 120 et 180 MPa d'oxygène présente un comportement similaire à celui décrit précédemment. De plus, la température de transition,  $T_{\text{on-set}}$  reste sensiblement la même ( $\approx 25$  K) alors que la valeur de la résistance décroît avec l'augmentation de la pression d'oxygène (Fig. II.27 a et b). Le composé soumis à une pression d'oxygène de 1,6 GPa présente un comportement métallique suivi d'une chute brutale de la résistivité à une température de 25 K environ. En deçà de cette température, la résistivité est pratiquement constante et beaucoup plus faible que celle du produit de départ ( $\rho = 10^{-3} \Omega\text{cm}$  contre  $\approx 100 \Omega\text{cm}$  à  $T = 4$  K) (Fig. II.27 c).

Aucun signal diamagnétique caractéristique d'un comportement supraconducteur n'a toutefois été mis en évidence par mesures magnétiques sous un champ de 10 mT, ce qui indique que le taux de phase supraconductrice est donc encore trop faible pour induire un tel comportement.

#### Remarque

Le comportement particulier de l'évolution thermique de la résistivité au-dessus de 30 K pour l'échantillon traité sous 1,6 GPa de pression d'oxygène, est vraisemblablement attribuable à des contacts électriques défectueux du fait de la présence d'impuretés telles que KCl dans l'échantillon.



**Fig. II.27 :**

Evolution thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après divers traitements sous pression d'oxygène.

a) 120 MPa, 800°C

b) 180 MPa, 800°C

c) 1,6 GPa, 800°C.

### *IV.2.3. Conclusion*

Malgré la présence d'un taux d'oxygène interstitiel relativement important (de l'ordre de 0,04), suffisant pour induire une supraconductivité "de coeur" dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$  [40,51], un tel comportement n'a pas été observé pour les échantillons étudiés de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure T/O. En revanche, une diminution brutale de la résistivité préfigurant un comportement supraconducteur a été obtenu, ce qui laisse donc supposer que le taux d'oxygène interstitiel requis pour induire un tel comportement dans ces phases doit être plus élevé. En effet, des études récentes sur des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  avec  $x \leq 0,20$  ont montré qu'un phénomène de supraconductivité "de coeur" apparaît après un traitement sous une pression d'oxygène de 6,0 GPa, conduisant à une valeur de  $\delta$  de 0,08 [53]. Toutefois, il faut souligner qu'un tel traitement entraîne une décomposition partielle de la phase étudiée. En effet, il a été montré qu'au delà de 2,3 GPa, on observe l'apparition des raies caractéristiques de  $\text{LaCuO}_3$  [40] (probablement quadratique [55]). Par ailleurs, la fluoration de ces matériaux jusqu'à la composition  $x = 0,20$  a aussi permis de mettre en évidence un comportement supraconducteur [54].

Du fait de la difficulté d'induire dans les phases T/O du système  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  un comportement supraconducteur après traitement sous pression d'oxygène, une autre technique d'oxydation développée au Laboratoire de Chimie du Solide, l'oxydation par voie électrochimique, a été testée.



**CHAPITRE V**

**ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE  
DES PHASES DE TYPE T/O  
DU SYSTEME  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ .**

**OXYDATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE**

Des travaux récents ont permis de montrer la possibilité d'intercaler par voie électrochimique des espèces anioniques de l'oxygène au sein d'un réseau d'oxyde soit tridimensionnel de structure dérivée de la perovskite ( $\text{ABO}_{3-x}$ :  $\text{SrFeO}_{2,50}$  [56],  $\text{SrCoO}_{2,50}$  [57]), soit bidimensionnel de structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [58],  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [51,59]). Réalisée sous polarisation anodique contrôlée en milieu alcalin ( $\text{KOH}$  1M), elle conduit à l'obtention de matériaux fortement sur-oxygénés ( $\text{SrFeO}_3$  [56],  $\text{SrCoO}_3$  [57],  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,25}$  [58],  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,09}$  [51,59]). Il nous a donc semblé particulièrement intéressant d'oxyder les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure T/O par ce même processus, l'intercalation électrochimique en milieu alcalin d'espèces oxygénées au sein d'un réseau hôte. Ceci a nécessité d'étudier dans un premier temps le comportement électrochimique de ces phases, et dans un deuxième temps l'influence de divers paramètres (densité des électrodes, vitesse de balayage, potentiel d'oxydation  $E_{\text{ox}}$ , temps de polarisation) sur l'oxydation électrochimique des phases concernées afin de définir un protocole d'oxydation. L'ensemble des études électrochimiques a été réalisé à température ambiante et à l'air. Le choix de l'électrolyte,  $\text{KOH}$  1M, a été déduit des études antérieures [51].

### *V.1. Etude du comportement électrochimique des composés de la solution solide $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ de structure T/O*

La figure II.28 représente la courbe de voltampérométrie cyclique (I,E) ( $200 \leq I \leq 900$  mV,  $v = 30$  mV/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Po}_2 = 0,21$  atm.) réalisée sur une céramique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  en milieu alcalin ( $\text{KOH}$  1M). Ce comportement électrochimique est le même que celui obtenu pour les composés du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$  de structure T/O et plus particulièrement pour la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [51]. Plusieurs phénomènes peuvent être mis en évidence.

- Le premier  $C_1$  correspond à la charge de la double couche d'Helmholtz au cours de laquelle la variation de I en fonction de E est pratiquement linéaire.

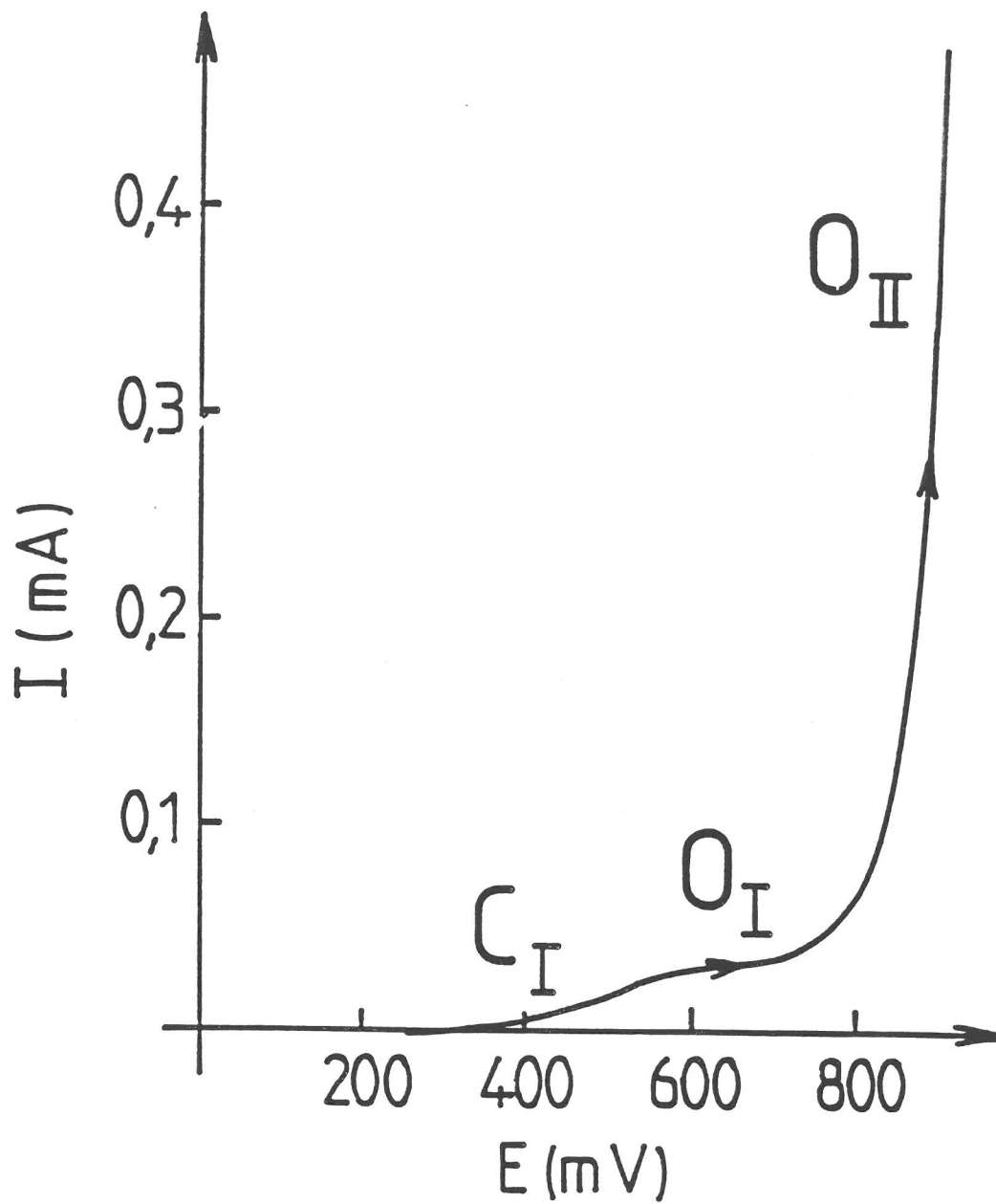
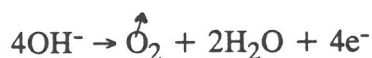


Fig. II.28 :  
Courbe voltampérométrique (I,E) obtenue sur une électrode de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  (densité 77 %).

- Le deuxième,  $O_I$ , est lié à la présence d'un palier d'oxydation dont le potentiel de demi-vague ( $E_{1/2} = E_{\ell/2}$ ) est de l'ordre de 450 mV. Il s'étend entre 500 et 700 mV. Ce phénomène est dû, comme dans le cas de  $La_2CuO_4$  [51], à une oxydation faisant intervenir le couple d'oxydo-réduction  $Cu^{3+}/Cu^{2+}$  et dont le bilan réactionnel pourrait s'écrire :



- Le troisième,  $O_{II}$ , est lié au dégagement de l'oxygène suivant la réaction globale :



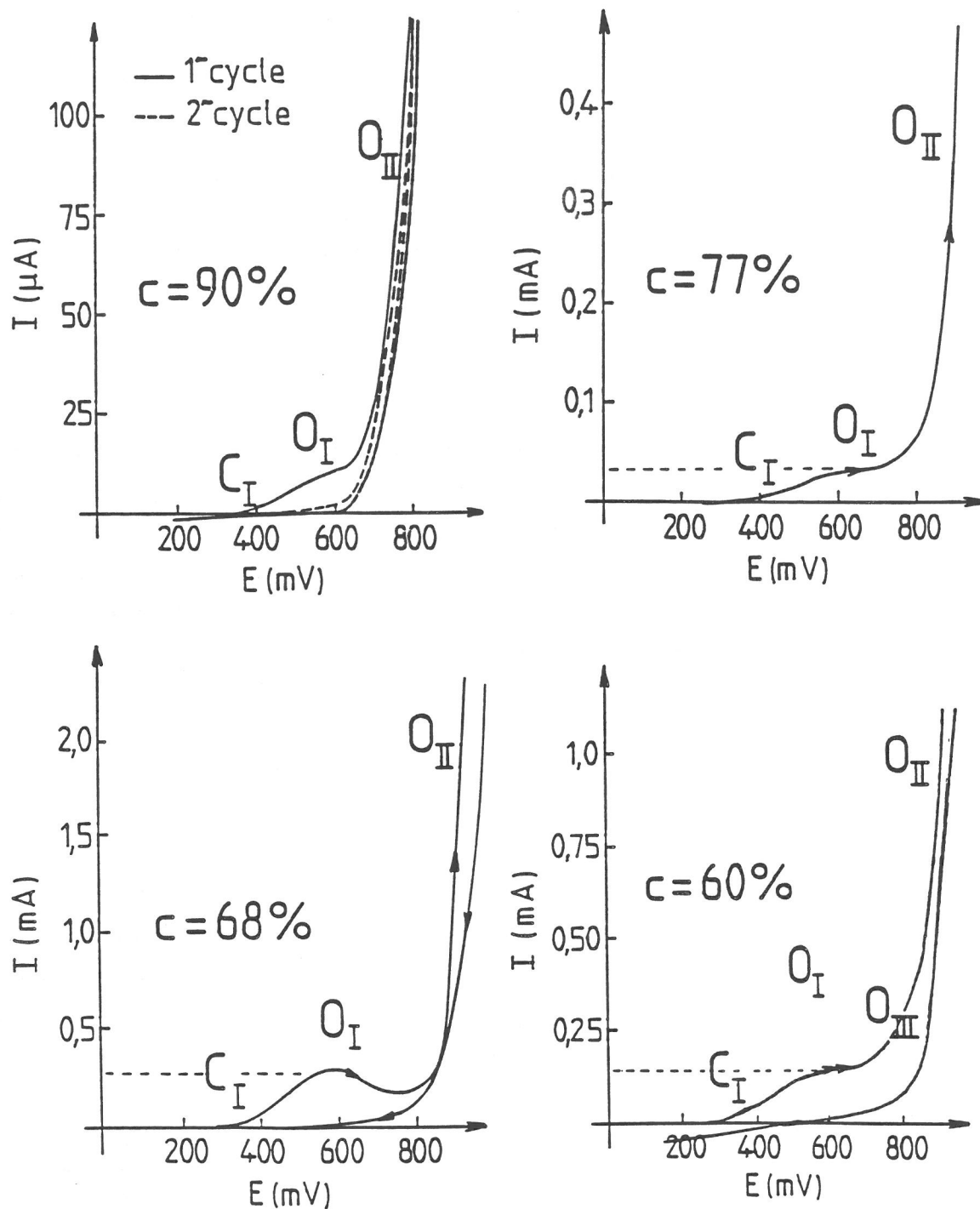
## ***V.2. Influence de divers paramètres sur le comportement électrochimique : protocole d'oxydation par voie électrochimique***

Dans un souci de clarté, il a été reporté dans ce qui suit les résultats relatifs à l'étude de l'influence de divers paramètres tels que la densité des électrodes, la vitesse de balayage... sur le comportement électrochimique d'électrodes de  $La_{1,70}Nd_{0,30}CuO_4$  obtenues sous forme de céramiques. Rappelons, en outre, que le comportement électrochimique des phases  $La_{2-x}Nd_xCuO_4$  de structure T/O est identique quelle que soit la composition en néodyme x.

### ***V.2.1. Influence de la densité d'électrode***

A la figure II.29 ont été reportés les cycles voltampérométriques (I,E) ( $200 \leq E \leq 900$  mV,  $v = 30$  mV/min,  $T = 25^\circ C$ ,  $P_{O_2} = 0,21$  atm) obtenus sur des électrodes poreuses de  $La_{1,70}Nd_{0,30}CuO_4$  pour diverses compacités ( $90\% \leq C \leq 60\%$ ). Tous ces cycles (I,E) présentent un comportement similaire à celui décrit précédemment (Cf. paragraphe V.1).

Dans le cas d'électrodes de faible densité ( $C \leq 60\%$ ), la porosité est telle que l'électrolyte peut pénétrer par capillarité au sein de la céramique, ce qui peut entraîner la formation de micro-électrodes triples contacts (solide-liquide-gaz). Ainsi, la consommation des ions  $OH^-$  serait-elle à l'origine d'une forte augmentation de la résistance électrolytique et d'une diminution du pH au sein de la porosité de l'électrode conduisant à une dégradation

**Fig. II.29 :**

Evolution des courbes de voltampérométrie cyclique (I,E) en fonction de la densité des électrodes de type  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$

de celle-ci. Ceci expliquerait l'apparition pour de faibles compacités du pic  $O_{III}$  ( $700 \text{ mV} \leq E \leq 800 \text{ mV}$ ) juste après le plateau  $O_I$  d'oxydation et avant la réaction de dégagement de l'oxygène (pic  $O_{II}$ ).

En revanche, le courant limite de diffusion  $I_d$  du palier d'oxydation ( $O_I$ ) augmente lorsque la compacité diminue pour des compacités supérieures à 60 %. Or,  $I_d$  peut être relié à la vitesse de la réaction d'oxydation  $v$  relative au plateau de diffusion ( $O_I$ ) et à la surface électroactive  $S_a$  de l'électrode par les relations simples :

$$I_d = S_a \cdot i_d \quad (1) \quad \text{avec la densité de courant} \quad i_d = nFv \quad (2),$$

où  $n$  représente le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction et  $F$  le nombre de Faraday (96484 C). La variation du courant limite  $I_d$  avec la densité d'électrode résulterait ainsi d'une augmentation de la surface électroactive,  $S_a$ , liée à un accroissement de la porosité, dans l'hypothèse où la densité de courant  $i_d$  est constante. Ceci montre toute l'importance de la détermination de la surface électroactive lors d'une étude électrochimique sur électrode poreuse.

#### V.2.1.1. Détermination de la surface électroactive $S_a$

La valeur de la densité de courant  $i$ , qui est proportionnelle à la vitesse de la réaction  $v$  (Cf. relation 2), est déterminé par la relation  $i = I/S_a$ . Or, si la mesure du courant total  $I$  est facile, il n'en est pas de même pour la surface électroactive d'une électrode poreuse. Ainsi, a-t-il été défini un facteur de rugosité égal au rapport de la surface électroactive  $S_a$  sur la surface géométrique  $S_g$ ,  $r = S_a/S_g$ , qui reflète l'écart à l'idéalité d'une électrode poreuse par rapport à une électrode plane. Ce facteur de rugosité est très influencé par la céramique constituant l'électrode (porosité, morphologie, états de surface...), mais également par la composition de l'électrolyte (électrolyte support, solvant, pH, activité des espèces électroactives...) et par son agitation (vitesse de rotation, viscosité...). C'est pourquoi, toute méthode "ex-situ" de mesure de  $S_a$  permettant la détermination de  $r$ , ne peut donner que des résultats approchés.

Il nous a donc paru intéressant de développer une méthode électrochimique "in-situ" afin d'intégrer tous ces paramètres lors de la détermination de la surface électroactive donc du facteur de rugosité [60-62].

### Rappels théoriques

Un système électrochimique réagit en première approximation comme un circuit  $R_s C_d$  où  $R_s$  représente la résistance de la surface de l'électrode et  $C_d$  correspond à la capacité de la double couche d'Helmholtz. Lors du passage d'un courant  $I$  ( $I = dq/dt$ ), le potentiel de l'électrode est donc donné par la relation :

$$E = R_s \cdot dq/dt + q/C_d \quad (3),$$

où  $q$  représente la quantité d'électricité.

Si on applique une rampe de potentiel avec une vitesse de balayage  $v$  telle que  $E = E_{i=0} + vt$  où  $E_{i=0}$  est le potentiel de repos ou potentiel en circuit ouvert de l'électrode, l'équation (3) devient :

$$E_{i=0} + vt = R_s \cdot dq/dt + q/C_d \quad (4).$$

La résolution de cette équation différentielle permet d'établir l'expression de l'intensité qui peut se mettre sous la forme :

$$I = v \cdot C_d + \left[ (E_{i=0}/R_s - v \cdot C_d) \exp.(-t/R_s \cdot C_d) \right] \quad (5).$$

$$= v \cdot C_d + A$$

Le courant est donc la somme d'une partie transitoire  $A$  et d'un courant stationnaire. Dans notre cas, le terme  $R_s C_d$  correspondant au temps de relaxation du circuit  $R_s C_d$  est très faible du fait de la faible résistance de nos céramiques ( $R_s \rightarrow 0$ ), ainsi

$$\lim_{R_s \rightarrow 0} I = v \cdot C_d$$

Le courant  $I$  est donc en première approximation proportionnel à la vitesse de balayage  $v$  dans le cas où  $C_d$  est constante, ce qui est vrai pour une électrode et un milieu électrolytique donnés. L'évolution de  $I$  en fonction de  $v$  permet, ainsi, la détermination de  $C_d$ .

De plus, des travaux antérieurs [60-62] ont permis d'estimer la valeur de la capacité de la double couche par unité de surface  $C_d^*$  sur diverses électrodes. Pour des oxydes métalliques, celle-ci a été évaluée à  $60 \mu F \text{ cm}^{-2}$ . La valeur de la surface spécifique  $S_a$  peut donc être calculée à partir du rapport  $C_d/C_d^*$  pour des conditions électrochimiques

expérimentales bien définies (électrolyte, agitation, électrode...) et permet, de plus, de déterminer la valeur du facteur de rugosité  $r$  ( $r = S_a/S_g$ ).

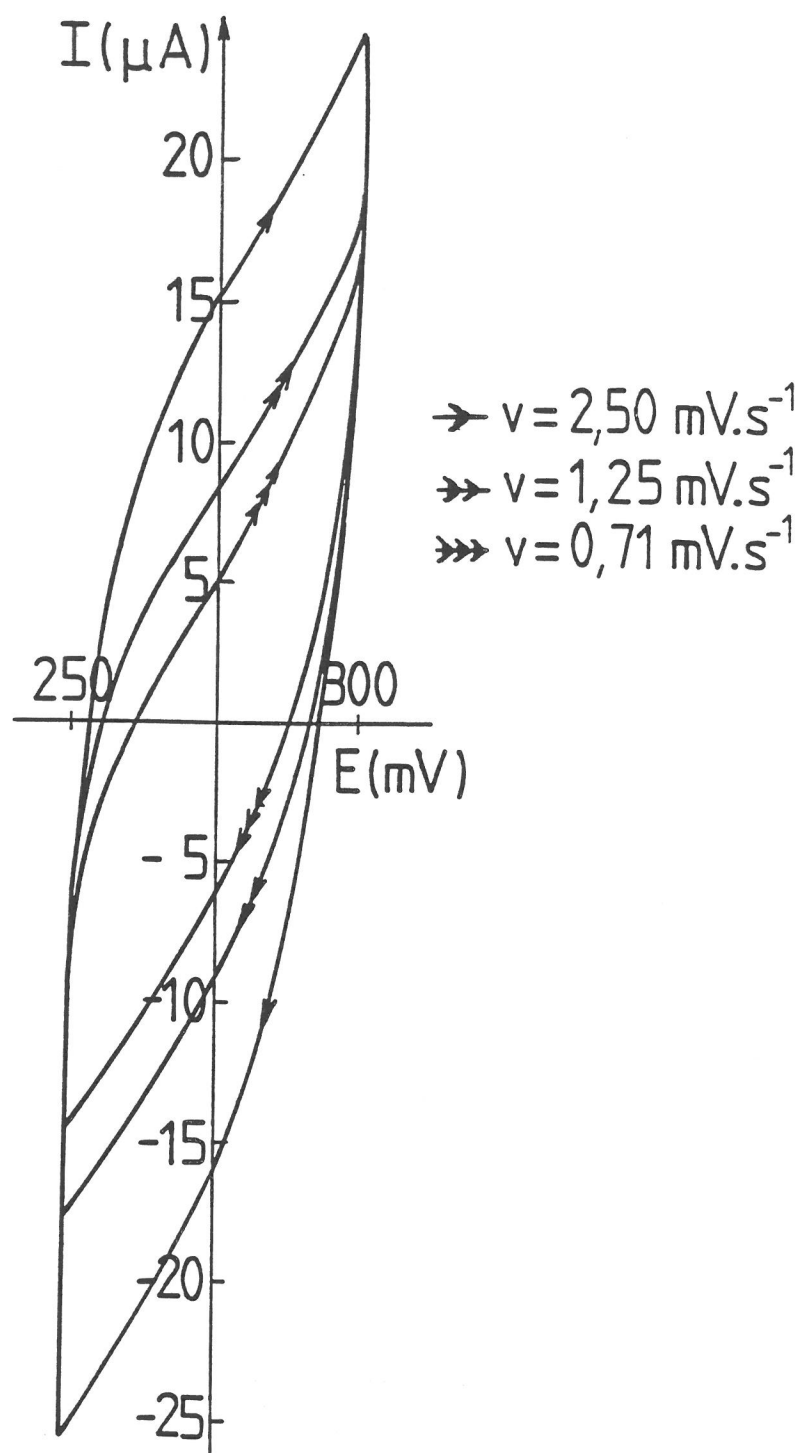
Toutefois, pour que cette étude ait un sens, il faut travailler dans des conditions telles que, dans le domaine de potentiel balayé, aucun processus électrochimique faradique (transfert de charge, oxydoréduction) n'apparaît ; seule la réaction de transfert de charge ou de décharge de la double couche relative à des processus non faradiques doit intervenir à l'électrode. Le choix du domaine de potentiel et de la vitesse de balayage est donc primordial.

#### V.2.1.2. Application à des céramiques de $La_{1,70}Nd_{0,30}CuO_4$ de diverses compacités

A titre d'exemple, la figure II.30 représente l'évolution des courbes de voltampérométrie cyclique (I,E) obtenue sur une céramique de  $La_{1,70}Nd_{0,30}CuO_4$  de 60 % de compacité en fonction de la vitesse de balayage  $v$  ( $mV.s^{-1}$ ). Le choix du domaine de potentiel ( $E_{i=0}-\Delta E \leq E \leq E_{i=0}+\Delta E$ ) et de la vitesse de balayage ( $0,3 \leq v \leq 2 mV.s^{-1}$ ) ont permis d'obtenir des courbes de polarisation typiques de la charge et de la décharge de la double couche d'Helmholtz. La valeur du courant capacitif  $I_c$  a été déterminée à partir de ces courbes au potentiel d'équilibre  $E_{i=0}$  de l'électrode étudiée.

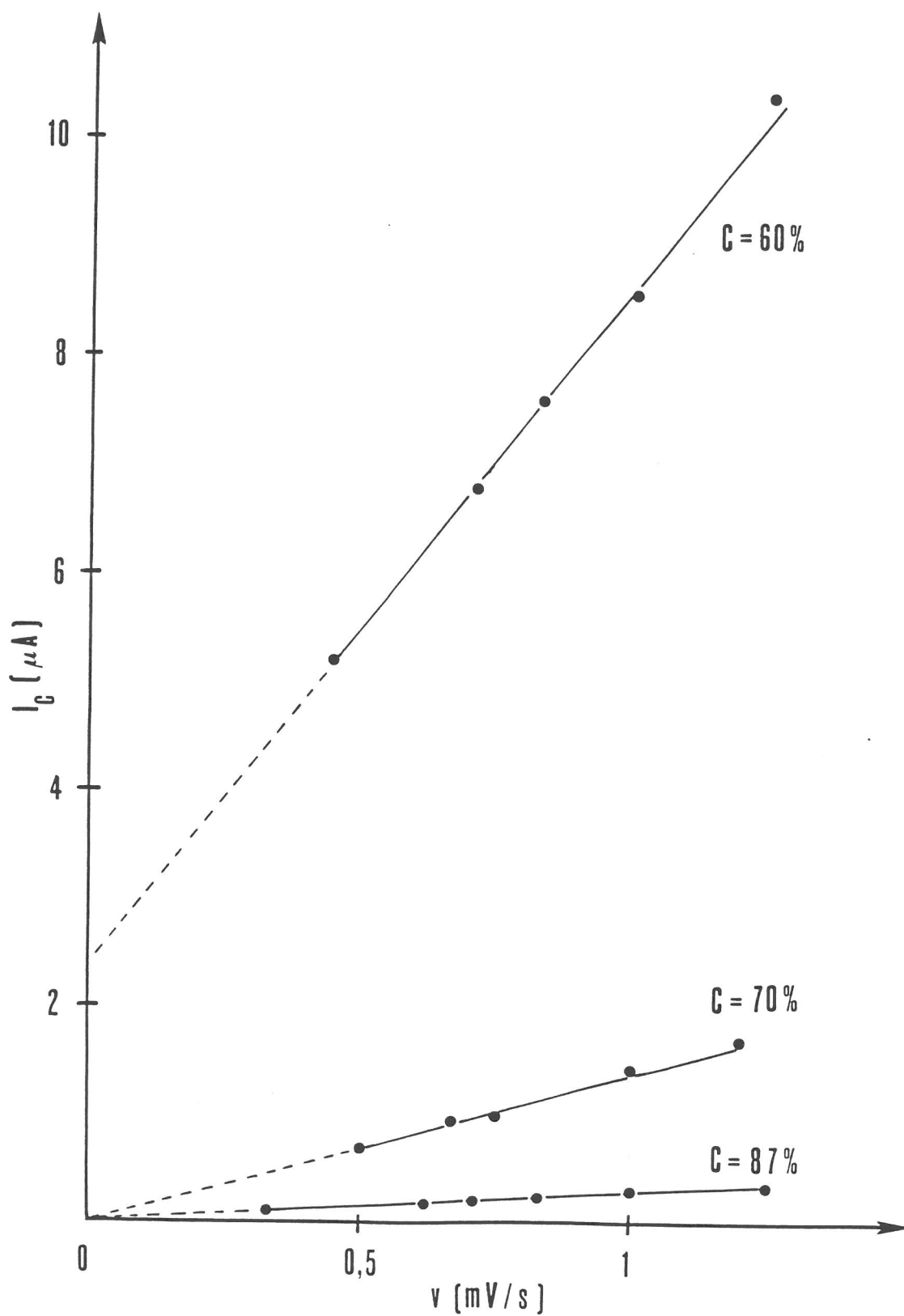
Il a été reporté à la figure II.31 l'évolution de  $I_c$  en fonction de la vitesse de balayage pour diverses compacités. La variation linéaire de  $I_c$  en fonction de  $v$  confirme que seul le processus relatif à la double couche intervient dans le domaine de potentiel exploré. La pente de la droite permet alors de déterminer la valeur de la capacité de double couche  $C_d$ . Il est à noter que seules les droites relatives à des compacités supérieures ou égales à 70 % passent par l'origine. Pour de faibles compacités ( $C < 70 \%$ ), il est possible que l'électrolyte pénètre dans la porosité de surface, voire de cœur de la céramique. Il en résulterait alors une augmentation de la résistance électrolytique au sein de la porosité et donc un accroissement de la résistance  $R_s$  de l'électrode. Ainsi, le terme A représentant la partie transitoire du courant dans l'expression (5) n'est-il plus négligeable, même pour de faibles vitesses de balayage ; cela implique que la droite  $I_c = f(v)$  ne passe pas par l'origine.





**Fig. II.30 :**

Courbes voltampérométriques ( $250 \leq E \leq 300 \text{ mV}$ ) d'une électrode de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  ( $C \approx 60 \%$ ) pour diverses vitesses de balayage.



**Fig. II.31 :**

Evolution de  $I_c$  en fonction de la vitesse de balayage de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  pour diverses compacités.

Le tableau suivant rassemble l'ensemble des résultats.

C(%)	I ( $\mu\text{A}$ )	$E_{i=0}$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$C_d$ ( $\mu\text{F}$ )	$S_a$ ( $\text{cm}^2$ ) relatif	r	$i_d$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
80	30	285	25	$0,30.10^3$	5	10	6,0
70	300	290	25	$1,42.10^3$	24	48	12,5
60	150	275	25	$6,5.10^3$	108	216	1,4

Lorsque la densité de l'électrode diminue, une augmentation de la surface électroactive est mise en évidence. Pour de fortes porosités ( $C \leq 60 \%$ ), le facteur de rugosité peut atteindre des valeurs très élevées ( $r > 200$ ) entraînant des phénomènes différents de celui étudié. On peut ainsi observer, dans ce cas, une diminution d'un facteur 10 de la densité de courant ( $i_d$ ) qui peut résulter d'un changement de mécanisme électrochimique lié probablement à la pénétration de l'électrolyte au sein de la porosité de l'électrode. Ce phénomène aurait pour conséquences :

- l'apparition de microélectrodes triple contacts (solide-liquide-gaz) qui entraînerait une forte augmentation de la résistance électrolytique au sein de ces microcavités,

- une diminution du pH lié à la consommation des ions  $\text{OH}^-$  (oxydation du matériau ou dégagement de l'oxygène) dans la porosité, à l'intérieur de laquelle des mécanismes de dégradation (dissolution-précipitation) pourraient provoquer des phénomènes de passivation bloquant la réaction d'oxydation du matériau.

Il en résulterait, pour ce type d'électrodes poreuses ( $C \leq 60 \%$ ), des mécanismes complexes et difficiles à appréhender.

#### Remarque

Si la comparaison des valeurs relatives de la surface électroactive mesurées par cette technique a un sens, la détermination de la valeur absolue de celle-ci reste contestable. En effet, elle découle du rapport  $C_d/C_d^*$  (Cf. paragraphe V.2.1.1.) dans lequel  $C_d^*$ , capacité de décharge de la double couche par unité de surface a été évaluée à partir d'études sur des électrodes d'oxydes métalliques ( $C_d^* = 60 \mu\text{F.cm}^{-2}$ ) [62].

Afin de s'affranchir de ce problème, des études sur des monocristaux de  $\text{La}_{2-x}\text{MO}_4$  sont en cours. Celles-ci permettront de déterminer de façon plus précise la ou les valeurs de  $C_d^*$  relative(s) aux électrodes d'oxydes de structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , puisque dans le cas de monocristaux, le facteur de rugosité peut être considéré comme égal à 1.

En conclusion, lors de l'oxydation par voie électrochimique, la densité des électrodes de  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  devra être proche de 70 % afin d'éviter tous phénomènes de microcorrosion tout en ayant une cinétique d'oxydation relativement élevée ( $i_d \approx 10^{-5} \text{ A.cm}^2$ ).

### *V.2.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante*

Dans le cas de l'utilisation d'une électrode à disque tournant (E.D.T.) comme électrode de travail, il a été montré l'existence d'une relation entre le courant limite  $I_d(\text{A})$  de l'espèce électroactive au sein de la couche de diffusion de l'électrolyte et la vitesse de rotation  $\omega$  (tr/min) de l'électrode. Celle-ci est connue sous le nom de critère de Levich [63-64] et s'écrit :

$$I_d = k \cdot \omega^{1/2} \quad (6),$$

dans laquelle  $k$  est une constante pour un électrolyte et une électrode donnés. Dans notre cas,

$$k = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_x^0 \cdot D_x^{2/3} \cdot S_a,$$

avec

- $n$  : représentant le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction,
- $F$  : le nombre de Faraday (96484 C),
- $\nu$  : la viscosité du KOH 1M à 25°C,
- $C_x^0$  : la concentration des ions  $\text{OH}^-$  au coeur de l'électrolyte ( $\text{mole/cm}^3$ ),
- $D_x$  : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive au sein de la couche de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),
- $S_a$  : la surface électroactive de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

Après s'être assuré que les conditions de Levich dans le cas de notre ensemble électrochimique (cellule + électrode + électrolyte) étaient vérifiées sur diverses électrodes

(nickel métallique, oxydes ternaires [65]), il nous a semblé intéressant d'étudier dans le cas des électrodes de type  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ , l'évolution du courant limite de diffusion  $I_d$ , correspondant au palier d'oxydation  $O_I$  ( $500 \leq E \leq 700\text{mV}$ , cf. paragraphe V.1.), en fonction de la vitesse de rotation de l'E.D.T. à potentiel constant. Ce dernier a été choisi égal à 600 mV. Le courant  $I_d$  a été déterminé après un temps de relaxation de 15 minutes. Entre chaque mesure, la céramique a été surfacée et polie dans des conditions rigoureusement identiques de façon à éliminer l'oxydation de surface survenue lors de la polarisation anodique.

Cette étude a permis de montrer que quelle que soit la vitesse de rotation ( $500 \leq \omega \leq 3500 \text{ t.min}^{-1}$ ) de l'électrode à disque tournant, le courant limite  $I_d$  reste constant. Cela nous permet donc de conclure que le palier d'oxydation ne peut pas être attribué à la diffusion des espèces  $\text{OH}^-$  au sein de la couche d'électrolyte dite de diffusion (électrolyte  $\rightarrow$  interface), mais plutôt à la diffusion d'espèces électroactives au sein de l'électrode (interface  $\rightarrow$  électrode).

### ***V.2.3. Influence de la vitesse de balayage : détermination du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive***

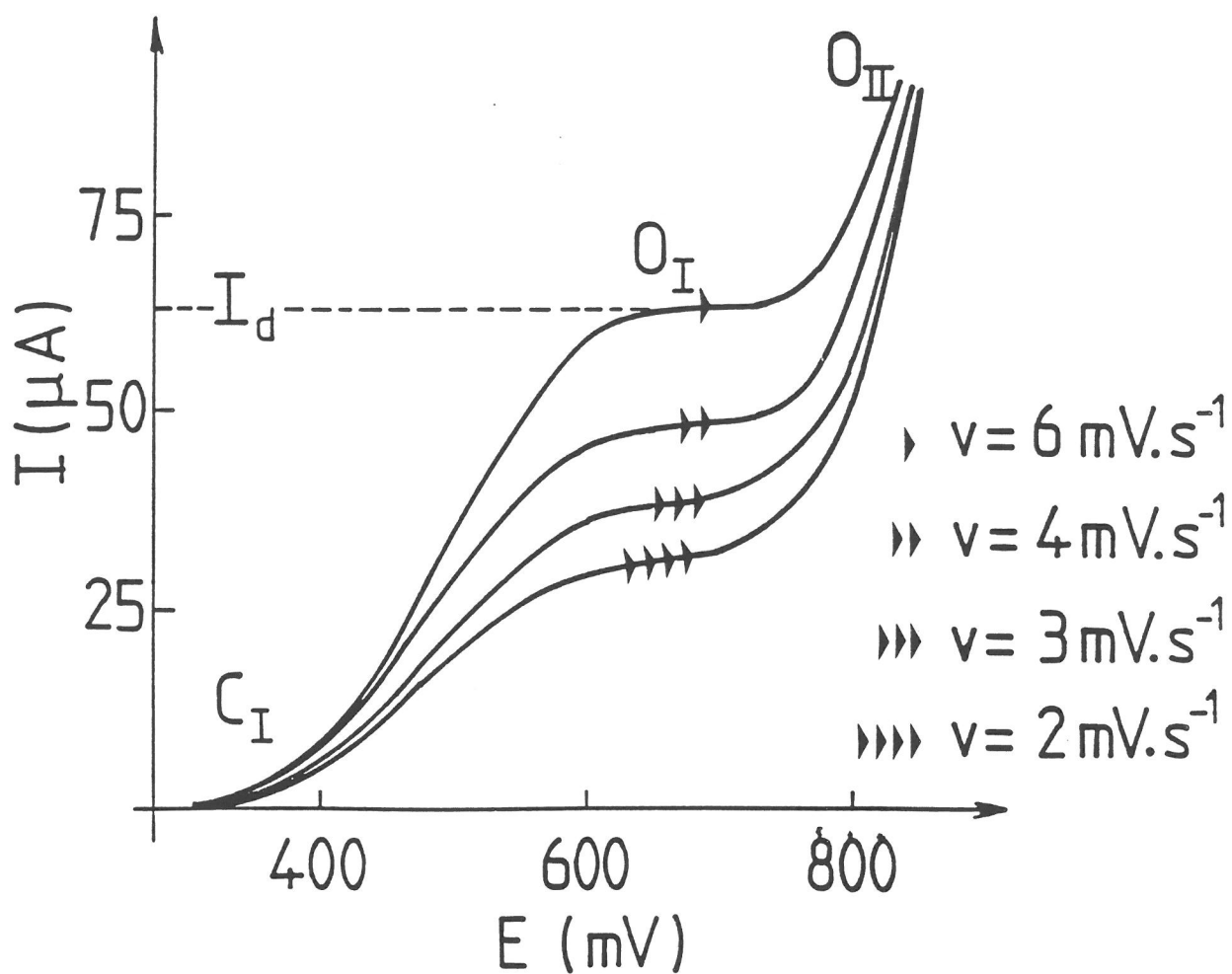
Les courbes de voltampérométrie cyclique (I,E) obtenues en milieu KOH 1M sur une électrode de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  ( $C \approx 60 \%$ ) pour diverses vitesses de balayage sont reportées à la figure II.32. Après chaque cycle, l'électrode est polie et surfacée dans des conditions rigoureusement identiques de manière à obtenir le même état de surface avant toute autre mesure.

Il apparaît que plus la vitesse de balayage est élevée, plus le courant limite d'oxydation ou courant de diffusion  $I_d$  relatif au plateau  $O_I$  est important. De plus, dans le domaine de potentiel compris entre 600 et 700 mV, le courant est constant traduisant un domaine de diffusion pure pour lequel Randles et Sevcick [66-68] ont établi une relation simple reliant la densité de courant de diffusion  $i_d$  à la vitesse de balayage  $v$  (mV/s).

$$i_d = I_d/S_a = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot C_0 \cdot D_x^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (7),$$

où  $C_0$  : la concentration de l'électrolyte (mole/cm<sup>3</sup>),

$D_x$  : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).



**Fig. II.32 :**

Courbes voltampérométriques ( $300 \leq E \leq 800 \text{ mV}$ ) d'une électrode de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  ( $C \approx 70 \%$ ) pour diverses vitesses de balayage.

Ainsi, pour un électrolyte donné, est-il possible de déterminer la valeur du coefficient de diffusion  $D_x$  à partir de la pente de la droite  $I_d = f(v^{1/2})$  et de la valeur de la surface électroactive  $S_a$  que nous avons déterminé précédemment (Cf. paragraphe V.2.1.1.).

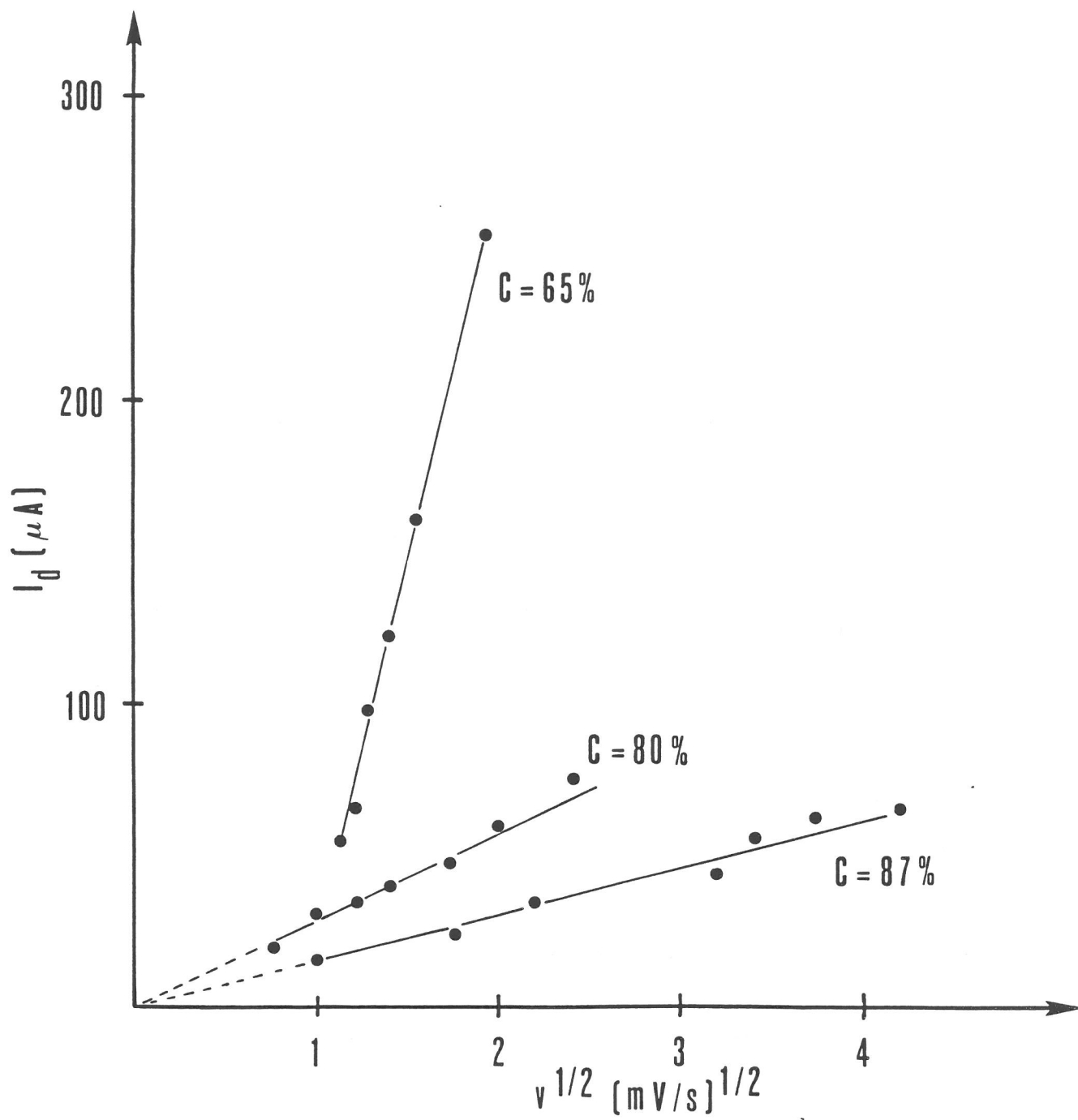
L'évolution de l'intensité limite de diffusion  $I_d$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenue pour des électrodes de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de diverses compacités, a été reporté à la figure II.33.

Quelle que soit la porosité des électrodes étudiées, la variation de  $I_d$  en fonction de  $v^{1/2}$  est bien une droite. Dans le cas d'électrodes de densité supérieure à 70 %, ces droites passent par l'origine et satisfont donc à la relation (7). En revanche, pour des compacités inférieures à 70 %, elles ne passent pas par l'origine ce qui suggère l'apparition d'un autre phénomène se superposant à la diffusion d'espèces électroactives au sein du matériau d'électrode. On peut alors penser, conformément aux résultats précédents (Cf. paragraphe V.2.1.2.) qu'il y a pénétration de l'électrolyte au sein de la porosité de l'électrode, qui conduit à des phénomènes de dégradation.

Le tableau suivant rassemble les valeurs du coefficient de diffusion obtenues pour des électrodes  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  en milieu alcalin.

C (%)	90	80	65	60
$S_a$ (cm <sup>2</sup> )	2	5	50	108
$D_x$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$8.10^{-13}$	$8,7.10^{-13}$	$5.10^{-13}$	$7,6.10^{-13}$

Quelle que soit la densité de l'électrode, le coefficient de diffusion relatif au plateau  $O_I$  des voltammogrammes de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  (Fig. II.32) est de l'ordre de  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette valeur est sensiblement différente de celle déterminée dans le cas de la diffusion d'ions  $\text{OH}^-$  au sein de l'électrolyte à température ambiante ( $D_{\text{OH}^-} \approx 5.10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> [68]). Ceci corrobore l'observation selon laquelle le courant de diffusion lié au plateau  $O_I$  est constant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant (Cf. paragraphe V.2.2.). De plus, des travaux antérieurs réalisés sur des perovskites de type  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  (avec  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$  et  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) ont permis d'évaluer la valeur du coefficient de diffusion  $D_{\text{O}^{2-}}$  des ions  $\text{O}^{2-}$  à température ambiante par diverses techniques (voltampérométrie, chronoampérométrie, mesure de conductivité ionique...) qui



**Fig. II.33 :**  
Evolution de  $I_d$  en fonction de  $v^{1/2}$  de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  pour diverses compacités



est de l'ordre de  $10^{-15}$  à  $10^{-17}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  [65,69,70]. Cette valeur est inférieure à celle observée dans notre cas, ce qui semble montrer que l'espèce qui migre lors du processus d'oxydation de nos matériaux n'est pas l'espèce  $\text{O}^{2-}$ , mais une espèce plus labile qui devrait être plus petite et moins chargée.

### V.3. Oxydation par voie électrochimique des phases $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de structure T/O : détermination d'un protocole d'oxydation

L'oxydation par voie électrochimique en milieu KOH 1M des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure T/O réalisée sous polarisation anodique contrôlée, nécessite de définir d'une part le potentiel d'oxydation  $E_{\text{ox}}$ , et d'autre part le temps de polarisation  $t$  pendant lequel l'électrode est maintenue au potentiel  $E_{\text{ox}}$ . Etant donné que le comportement électrochimique en milieu KOH 1M de ces phases est identique quel que soit  $x$ , le choix de  $E_{\text{ox}}$  et de  $t$  a été déterminée sur des électrodes de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ .

L'évolution du taux d'insertion d'espèces oxygénées au sein des phases étudiées a été caractérisée soit de façon *in situ* par la détermination du potentiel de repos,  $E_{i=0}$ , soit de façon *ex situ* par l'évolution des courbes de résistivité en fonction de la température.

Dans le premier cas, il avait, en effet, été montré qu'il existe une dépendance entre  $E_{i=0}$  et la sur-stoechiométrie en oxygène  $\delta$  au sein du matériau. Toute évolution du potentiel de repos traduit donc une modification notable de l'électrode, car celui-ci est caractéristique d'un matériau donné (niveau de Fermi, état de surface...) plongé dans un électrolyte donné (couple redox, concentration...) [71,72]. A l'équilibre, il pourrait alors représenter le potentiel électrochimique de l'oxygène ( $\mu_{\text{O}_2}$ ) à l'interface électrode-électrolyte. Hors équilibre, son évolution en fonction du temps permettrait de rendre compte de l'existence d'un gradient du potentiel électrochimique de l'oxygène au sein du matériau, et par conséquent d'inhomogénéité de composition en oxygène, dans l'hypothèse où l'on considère que le potentiel électrochimique  $\mu_{\text{O}_2}$  dans l'électrolyte est constant (ce qui est raisonnable dans la mesure où la quantité d'oxygène insérée est relativement faible).

Dans le deuxième cas, il a été montré que les propriétés électriques des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure T/O sont considérablement modifiées par l'insertion d'espèces oxygénées au coeur du matériau (Cf. chapitre IV.2) [73].

### V.3.1. Choix du potentiel d'oxydation

Lors de l'étude du comportement électrochimique en milieu KOH 1M d'électrodes de  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  obtenues sous forme de céramiques, nous avons observé un plateau de diffusion  $O_I$  relatif à l'oxydation du matériau. Il est donc évident que le potentiel d'oxydation  $E_{ox}$  a été choisi dans le domaine de potentiel de ce palier  $O_I$ , c'est-à-dire  $500 \leq E_{ox} \leq 800$  mV (Cf. Fig. II.28).

Diverses électrodes de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de 70 % de compacité environ ont été préparées et chacune d'elles a été polarisée pendant 24 heures à divers potentiels (500 mV, 600 mV, 800 mV). Après traitement électrochimique, une étude *ex situ* de l'évolution thermique de la résistivité a été réalisée (Fig. II.34).

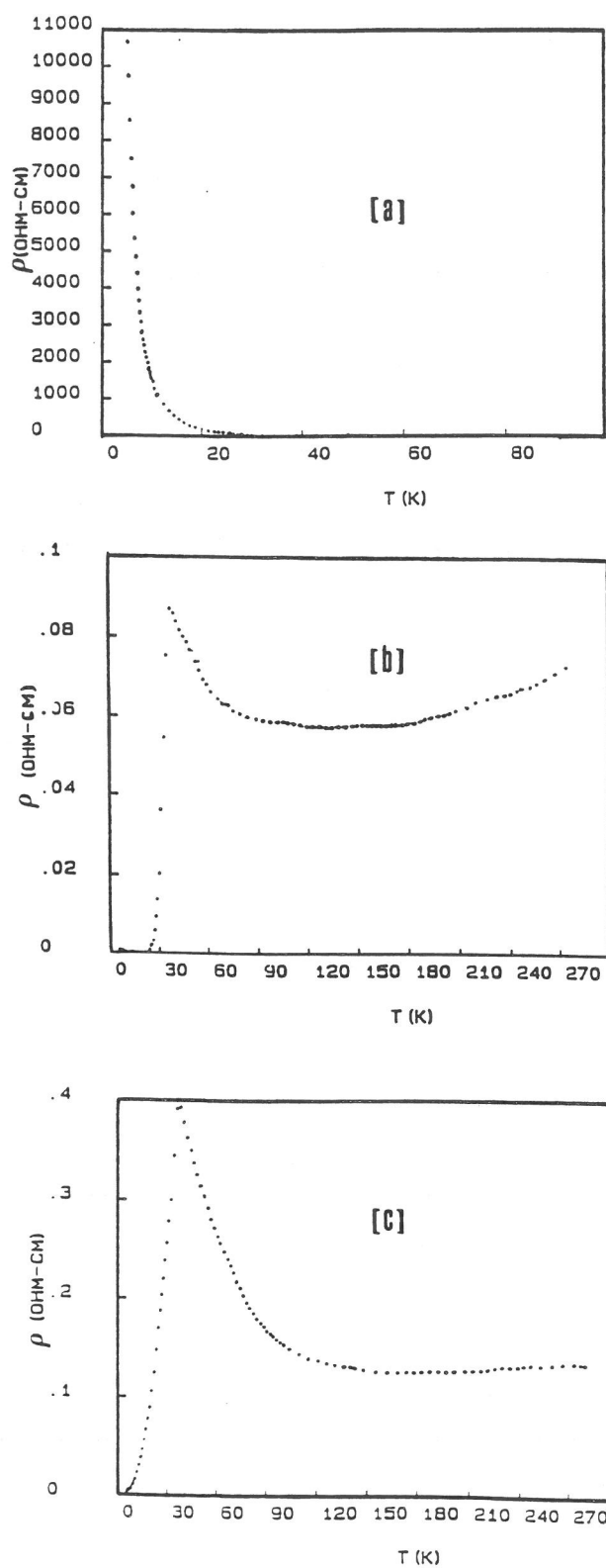
Pour une polarisation anodique de 500 mV, le comportement électrique du matériau n'évolue pas de manière significative. Pour un potentiel de polarisation de 800 mV, malgré un changement notable de la résistivité en fonction de la température ( $\rho_{avant}(6K)/\rho_{après}(6K) \approx 7.10^4$ ), le composé, après traitement électrochimique n'est pas supraconducteur même si la résistivité électrique chute brutalement en deçà de 45 K. En revanche, une forte diminution de la résistivité ( $\rho_{avant}(298K)/\rho_{après}(298K) \approx 4.10^6$ ) et un comportement supraconducteur ( $T_c \approx 25K$ ) sont observés après polarisation anodique à 600 mV, pendant 24 heures.

Pour un potentiel de polarisation de 800 mV, il semblerait donc que l'oxydation de l'électrode soit largement perturbée par le dégagement de l'oxygène ( $4OH^- \rightarrow O_2 + 4e^- + 2H_2O$ ). Ceci est en accord avec les travaux antérieurs réalisés sur des électrodes de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [51] pour lesquelles il a été montré qu'il y a compétition entre le mécanisme d'oxydation du matériau et celui de l'électrolyte. En effet, pour de fortes surtensions ( $\eta_{O_2} = E_{ox} - E_{i=0} = 500$  mV), les espèces électroactives de la surface sont préférentiellement consommées par le dégagement de l'oxygène (le courant d'oxydation du matériau est très inférieur à celui correspondant au dégagement de l'oxygène).

En conclusion, le potentiel d'oxydation  $E_{ox}$  a été choisi égal à 600 mV.

#### Remarque

Le temps de polarisation a été choisi égal à 24 heures au regard des études antérieures réalisées sur la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .



**Fig. II.34 :**  
Evolution thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique pendant 24 heures à divers potentiels : a. 500 mV, b. 600 mV, c. 800 mV.

### V.3.2. Choix du temps de polarisation

Afin de déterminer le temps optimal de traitement électrochimique, une polarisation anodique contrôlée à 600 mV a été réalisée pour divers temps de polarisation ( $t < 80$  heures) sur des céramiques de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de compacité voisine de 70 %.

Avant traitement électrochimique la valeur du potentiel de repos ( $E_{i=0} = 300$  mV) est identique pour chaque électrode, ce qui montre une bonne reproductibilité de leur préparation. Après traitement électrochimique, le potentiel de repos augmente avec le temps de polarisation et atteint une valeur limite après 78 heures (Fig. II.35a). Cette variation a été reliée à l'accroissement du taux de Cu(III), donc du taux d'oxygène interstitiel  $\delta$ , présent dans le matériau (Fig. II.35b).

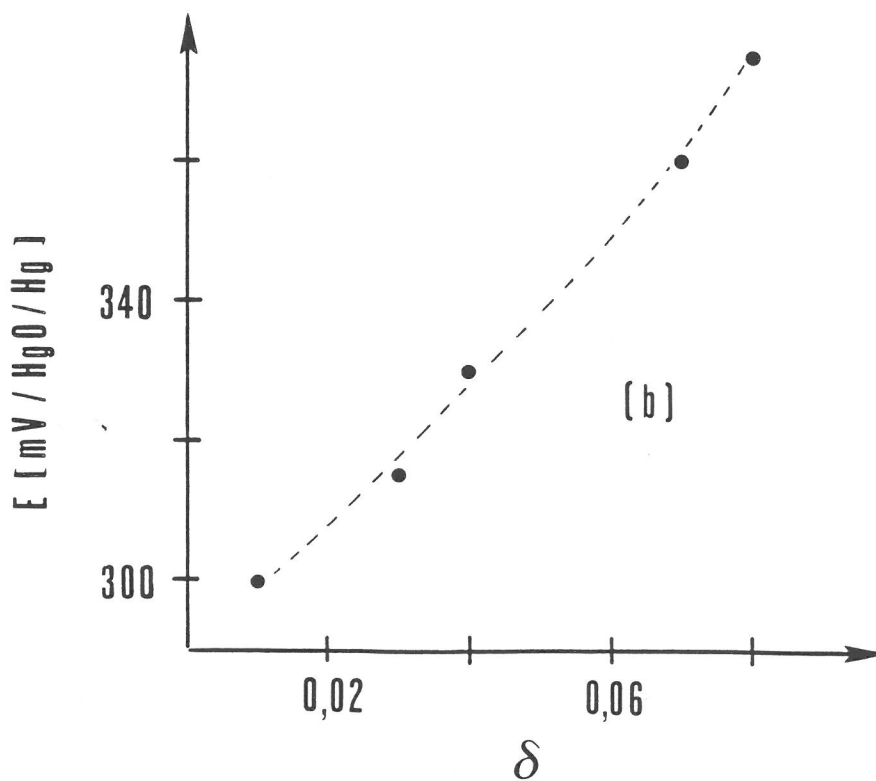
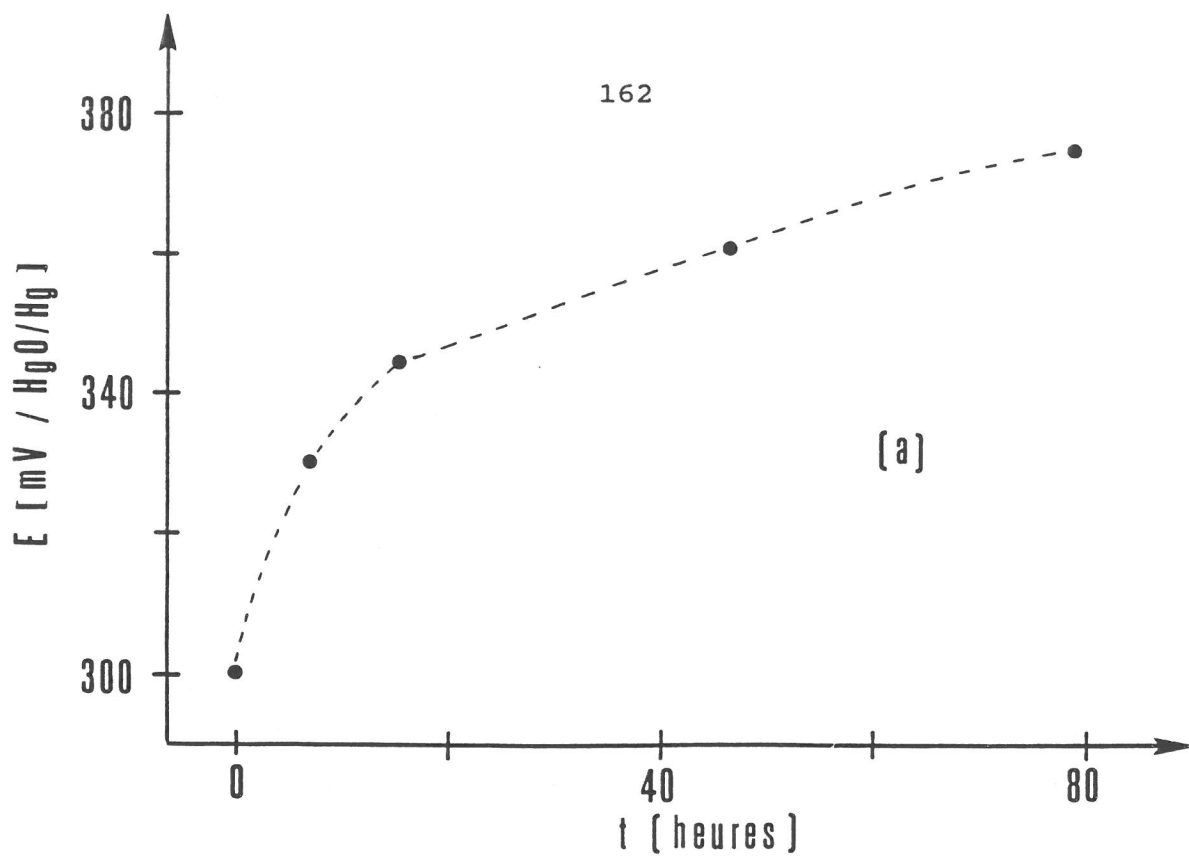
Une telle évolution a également été observée dans le cas de diverses électrodes constituées d'oxydes de structures dérivées de la perovskite [56,57] ou de  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  [51,58,59]. Corrélativement, une diminution progressive de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique à 298 K, liée à l'augmentation du nombre de porteurs (trous), a été observée (Tab. II.18).

**TAB. II.18**

Valeurs de la résistivité électrique  $\rho$ , du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  à 298 K et du taux d'oxygène interstitiel  $\delta$  de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique à 600 mV pendant diverses durées de traitement  $t$ .

$t$ (heures)	$\delta$	$\rho_{298\text{K}}$ (ohm.cm)	$\alpha_{298\text{K}}$ ( $\mu\text{V/K}$ )
0	0,01	0,150	250
8	0,04	0,120	190
15	0,05	0,110	150
48	0,07	0,018	70
78	0,08	0,010	30

La figure II.36 représentent l'évolution thermique de la résistivité électrique de la phase  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenue par voie électrochimique sous polarisation anodique ( $E_{\text{ox}} = 600$  mV), maintenue respectivement pendant 4 heures et 48 heures. Pour de faibles durées de traitement électrochimique ( $t \leq 10\text{h}$ ), une différence notable de comportement électrique de la céramique entre la face en contact avec l'électrolyte et celle en contact avec

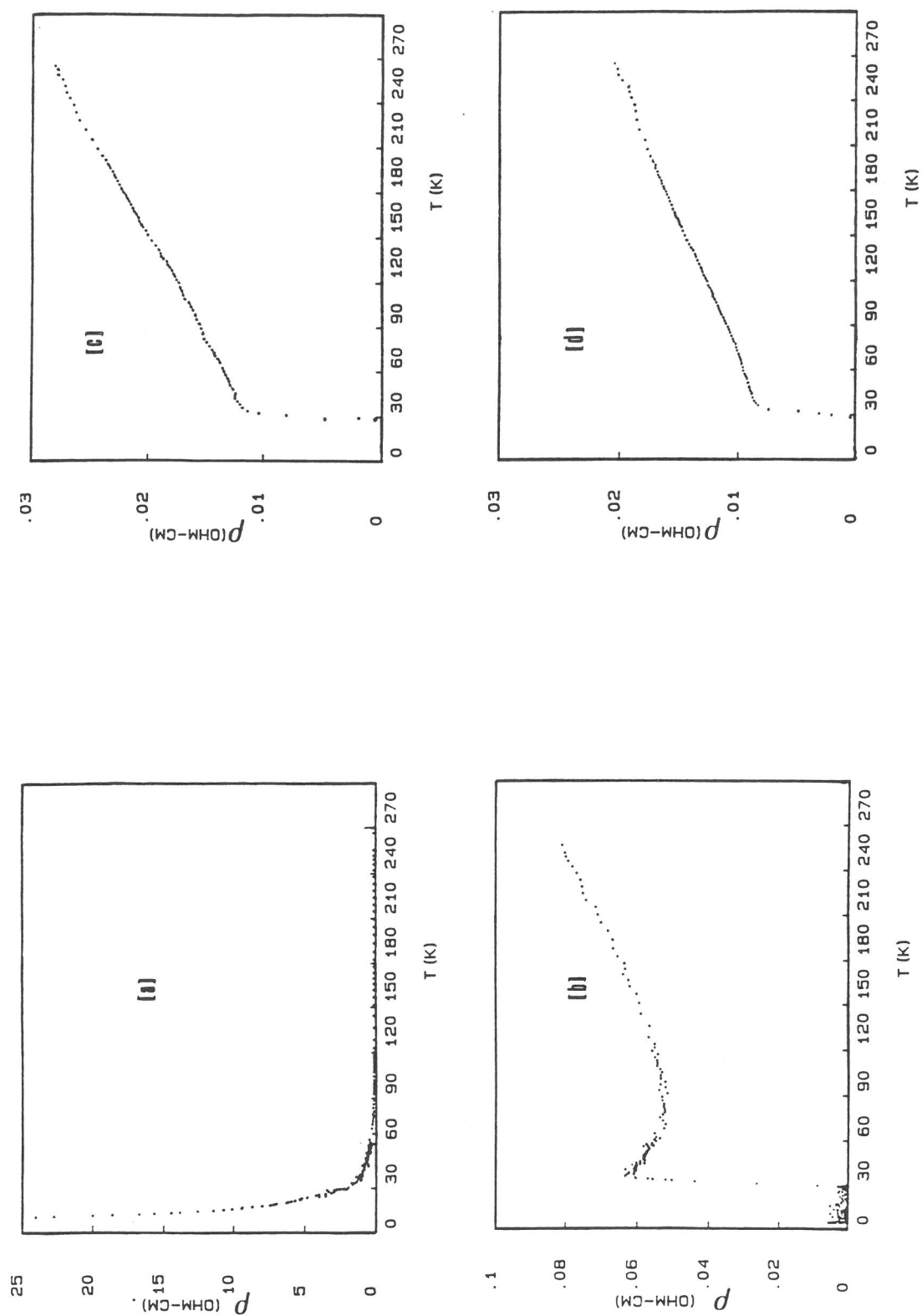


**Fig. II.35 :**

Evolution du potentiel de repos  $E_{I=0}$  de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique contrôlée à 600 mV :

a) en fonction du temps de polarisation,

b) en fonction de l'écart de la stoechiométrie en oxygène  $\delta$ .



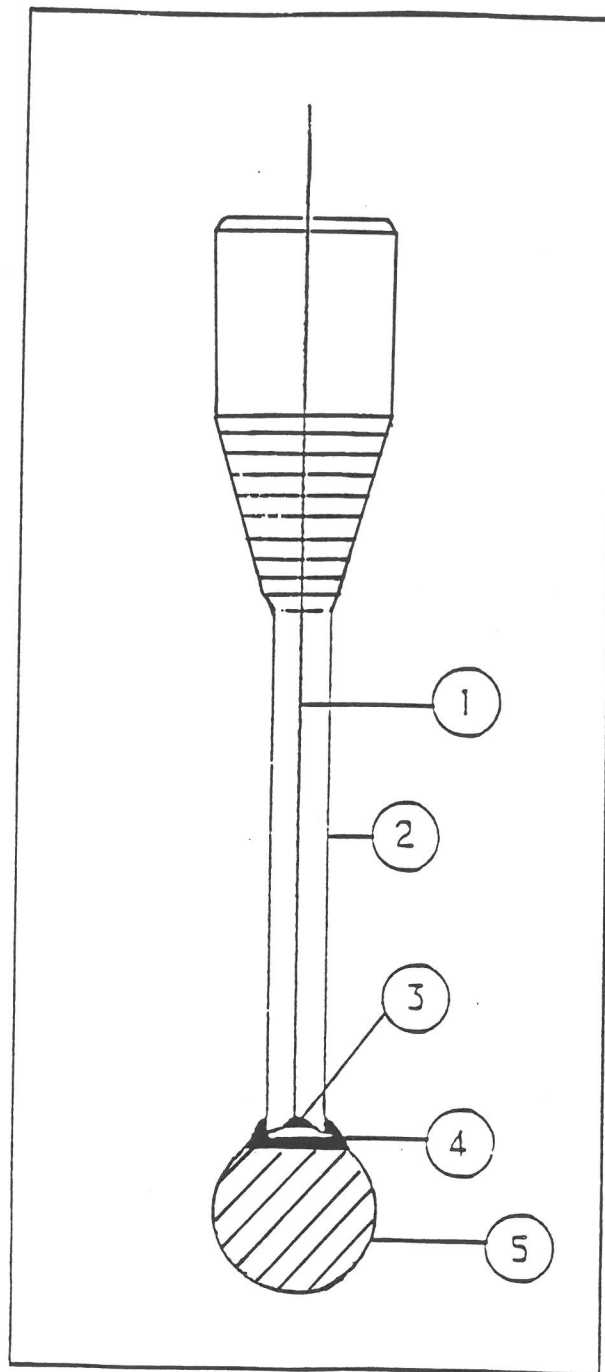
**Fig. II.36 :**  
 Evolution thermique de la résistivité électrique d'une céramique de  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_4$  ( $C = 70\%$ ) fixée sur E.D.T. oxydée à 600 mV pendant 15 heures : a) face en contact avec l'électrolyte, b) "contact arrière" et 48 heures : c) face en contact avec l'électrolyte, d) "contact arrière".

le support de l'électrode à disque tournant, appelée "contact arrière" - est observée. Par conséquent, dans le cas de l'utilisation d'E.D.T. comme électrode de travail et pour de faibles temps de polarisation, une hétérogénéité de composition en oxygène apparaît au sein de la céramique. En revanche, pour des temps de traitement plus importants (Fig. II.36), l'évolution thermique de la résistivité électrique de la céramique est identique sur les deux faces de celle-ci. L'oxydation électrochimique pour de telles conditions de polarisation, ( $E_{ox} = 600\text{mV}$ ,  $t = 48\text{h}$ , E.D.T.), apparaît d'un point de vue macroscopique comme massique et homogène. Toutefois, après 48 heures de polarisation anodique, une couche de dégradation amorphe, de couleur marron et de mauvaise tenue mécanique a été observée à la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte. Celle-ci n'a pas pu être identifiée, mais pourrait correspondre au pic  $O_{III}$ , mentionné lors de l'étude du comportement électrochimique des phases étudiées dans ce travail (Cf. paragraphe V.2.1.). Cette dégradation pourrait être liée à l'apparition de mécanisme de dissolution - précipitation conduisant à la formation d'oxyhydroxyde de cuivre à haut degré d'oxydation [74-76].

#### Remarque

L'évolution thermique de la résistivité de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  oxydé par voie électrochimique ( $E_{ox} = 600\text{ mV}$ ) pendant 48 heures (Fig. II.36) a naturellement été obtenue après polissage de façon à éliminer toute trace d'impuretés siégeant sur la face de la céramique en contact avec l'électrolyte.

Ces résultats montrent qu'il est nécessaire d'optimiser le temps de polarisation de façon à obtenir un matériau "homogène" en composition d'oxygène (par homogène, il faut comprendre que le comportement électrique de la céramique est le même aussi bien pour la face en contact avec l'électrolyte que celle du "contact arrière"), tout en limitant les phénomènes de dégradation. L'électrode à disque tournant, sur laquelle est fixée le matériau à oxyder, ne peut favoriser, de part sa conception, qu'une diffusion monodirectionnelle suivant l'axe de rotation de celle-ci, ce qui entraîne l'apparition d'un gradient de composition en oxygène au sein de la pastille lors de son oxydation par voie électrochimique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le temps de polarisation est faible. Ceci est en parfait accord avec les travaux antérieurs relatifs à l'oxydation par voie électrochimique du composé  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  [51,77]. Par conséquent, pour éviter ce problème, une électrode de travail dite "fixe" a été utilisée pour oxyder les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure T/O. Celle-ci a été décrite par ailleurs [51]. Elle est constituée d'une céramique de  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de compacité proche de 70 % positionnée au bout d'une canne en verre à un fil de cuivre, le contact électrique étant assuré par de la laque d'argent (Fig. II.37). L'étanchéité est réalisée au moyen d'une colle de type "analdite" et l'agitation du bain électrolytique est créée par un agitateur magnétique.



**Fig. II.37 :**  
Schématisation de l'électrode de travail dite "fixe"  
1. Fil électrique  
2. Tube de verre  
3. Contact (laque d'argent)  
4. Enrobage (colle)  
5. Pastille  $\phi$  8 mm.



Pour ce type d'électrodes presque toute la céramique est immergée dans l'électrolyte, ce qui augmente de façon notable la surface électroactive. De plus, le flux hydrodynamique de l'électrolyte s'effectue sur toute les faces de la céramique et évite, par conséquent, tout phénomène d'oxydation mono-directionnelle. Pour une masse de produit identique, une telle électrode permet ainsi, d'une part, de réduire de façon notable le temps de polarisation nécessaire pour obtenir un composé "homogène" et, d'autre part, de s'affranchir des phénomènes de dégradation.

La variation thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  oxydé par voie électrochimique à 600 mV pendant 15 à 64 heures à l'aide d'une électrode "fixe" est reportée à la figure II.38. Il apparaît clairement qu'après 15 heures de polarisation, le comportement électrochimique du matériau n'évolue plus. Ceci est corroboré par le fait que le potentiel de repos et le taux d'oxygène inséré sont constants :  $E_{i=0} = 400 \text{ mV}$ ,  $\delta \approx 0,09$ .

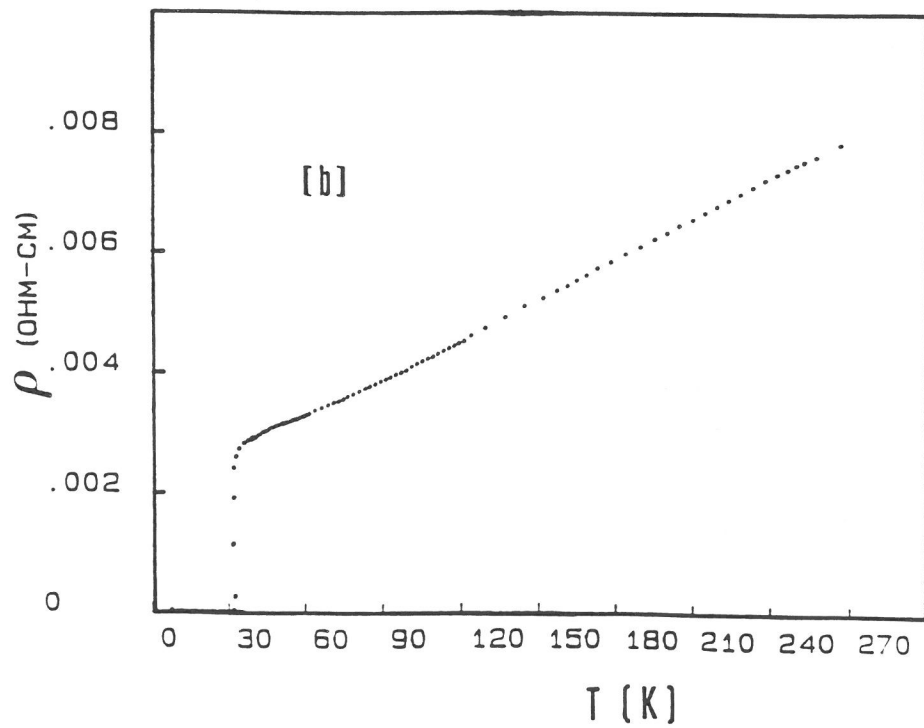
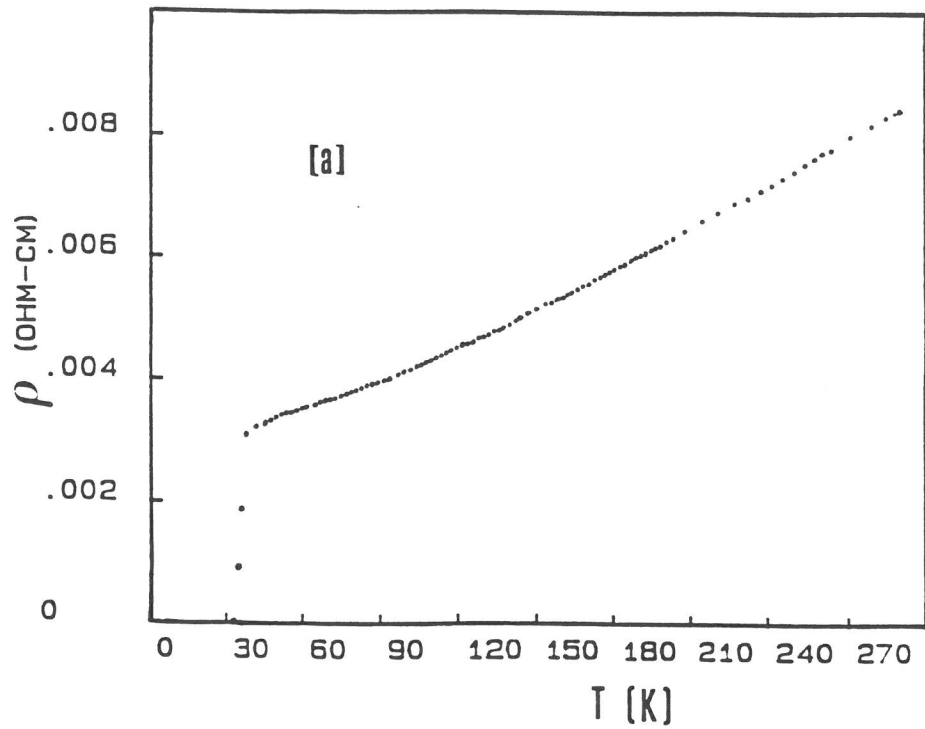
Ainsi, dans tout ce qui suit, l'oxydation par voie électrochimique (polarisation anodique :  $E = 600 \text{ mV}$ ) est réalisée sur une électrode "fixe" et la durée de traitement est raisonnablement choisie égale à 15 heures.

#### Remarque

Du fait de la conception de l'électrode "fixe", l'agitation de l'électrolyte par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique entraîne un flux hydrodynamique irrégulier et turbulent à l'interface de l'électrode. Ceci ne permet plus de s'affranchir des phénomènes électrochimiques liés à l'électrolyte (diffusion, migration, convection des espèces électroactives) qui perturbent notablement les phénomènes propres du matériau étudié. Cette électrode n'est donc pas appropriée dans le cas d'une étude fondamentale des mécanismes électrochimiques siégeant à l'interface électrode-électrolyte pour laquelle l'utilisation d'une électrode à disque tournant s'impose.

#### Conclusion

Cette étude a permis de définir un protocole expérimental permettant d'oxyder de façon reproductible et massique les phases de structure T/O du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Ces données sont reportées au tableau II.19.



**Fig. II.38 :**

Evolution thermique de la résistivité de  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique à 600 mV à l'aide d'une électrode "fixe" pendant 15 heures (a) et 64 heures (b).

TABLEAU II.19

Paramètres relatifs à l'oxydation par voie électrochimiques  
des phases T/O du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

Désignation		Observations
Montage à 3 électrodes	Potentiodynamique Potentiostatique	Comportement électrochimique Oxydation sous polarisation anodique contrôlée
Electrode de travail	Céramique $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ $\phi = 8 \text{ mm}$ , $e = 2 \text{ mm}$ $m \approx 0,4 \text{ g}$	Electrode fixe pour l'oxydation par voie électrochimique Electrode à disque tournant pour l'étude électrocinétique
Contre électrode	or	$S_g \approx 15 \text{ cm}^2$
Electrode de référence	$\text{HgO}/\text{Hg}$ KOH 1M	$E_{\text{HgO}/\text{Hg}} = 98 \text{ mV/ESH}$ à pH = 14
Electrolyte	KOH 1M	pH = $14,0 \pm 0,1$
Température	25°C	
Atmosphère	$P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm.}$	Air
Surface géométrique	$S_g = 0,5 \text{ cm}^2$	
Densité d'électrode	$c \approx 70 \%$	Compacité
Dernier polissage	$g = 1 \mu\text{m}$	Papier abrasif
Préélectrolyse	$I = 0$	Enregistrement du potentiel de repos
Potentiel d'oxydation	$E_{\text{ox}} = 600 \pm 10 \text{ mV}$	Conditions d'oxydation des électrodes $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ sous
Durée du traitement	$t = 15 \text{ heures}$	polarisation anodique contrôlée

#### ***V.4. Considérations générales sur le mécanisme d'insertion électrochimique d'espèces oxygénées dans les phases $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ de structure type T/O***

##### ***V.4.1. Travaux antérieurs***

L'ensemble des travaux relatifs à l'oxydation par voie électrochimique des phases  $\text{ABO}_{3-x}$  de structure dérivée de la perovskite [56,57] et  $\text{ABO}_4$  de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  [51,58,59], et plus particulièrement ceux relatifs à  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , a permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes.

- L'insertion électrochimique d'espèces oxygénées est réversible ; il est alors possible de parler d'intercalation.

- Les espèces insérées sont des espèces oxygénées non protonées.

- Lors du mécanisme de diffusion au sein du matériau, les espèces mises en jeu ne sont pas  $\text{OH}^-$ , et il semblerait que ce ne soit pas non plus des ions  $\text{O}^{2-}$ .

- Le mécanisme lié à l'oxydation de l'interface est indissociable de celui du dégagement de l'oxygène, l'électrode étudiée se comportant comme une électrode à oxygène.

- Le mécanisme d'insertion de l'oxygène peut se décomposer en deux étapes :

- \* l'une liée à l'oxydation de la surface impliquant des espèces électroactives ( $\text{OH}^-_{\text{ads}}$ ,  $\text{O}^-_{\text{ads}}$ ,  $\text{OH}_{\text{ads}}\dots$ ) dont la nature est fonction de l'électrolyte,

- \* et l'autre relative à une oxydation de coeur faisant intervenir d'une part des mécanismes de diffusion d'espèces chargées nées en surface lors de la première étape, et d'autre part de mécanismes de transfert de charge.

Sur la base des travaux antérieurs [78-80] et dans le cas de l'étude d'électrodes poreuses à oxygène de structure dérivée de la perovskite et de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ , A. Wattiaux *et al.* ont proposé un mécanisme réactionnel relatif au dégagement de l'oxygène en milieu  $\text{KOH}$  1M. Celui-ci se décompose en cinq étapes élémentaires [10,11,81].

-1-	$M + OH^-_{aq}$	$\xrightleftharpoons{k_1}$	$M-(OH^-)_{ads}$	Adsorption
-2-	$M-(OH^-)_{ads}$	$\xrightleftharpoons{k_2}$	$M-(OH)_{ads} + e^-$	Transfert électronique
-3-	$M-(OH^-)_{ads} + OH^-_{aq}$	$\xrightleftharpoons{k_3}$	$M-(O^-)_{ads} + H_2O$	Acido-basique
-4-	$M-(O^-)_{ads}$	$\xrightleftharpoons{k_4}$	$M-(O)_{ads} + e^-$	Transfert électronique
-5-	$M-(O)_{ads}$	$\xrightleftharpoons{k_5}$	$M + 1/2O_2 \uparrow$	Désorption

Les tableaux II.20 a et b rassemblent l'ensemble des paramètres électrocinétiques obtenus pour une telle décomposition.

Dans le cas des phases  $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ , le comportement électrochimique étant identique à celui observé pour  $La_2CuO_4$  en milieu KOH 1M, il nous a paru intéressant d'étudier les phénomènes électrocinétiques siégeant à l'électrode dans le but de mieux sérier les paramètres qui régissent l'oxydation par voie électrochimique.

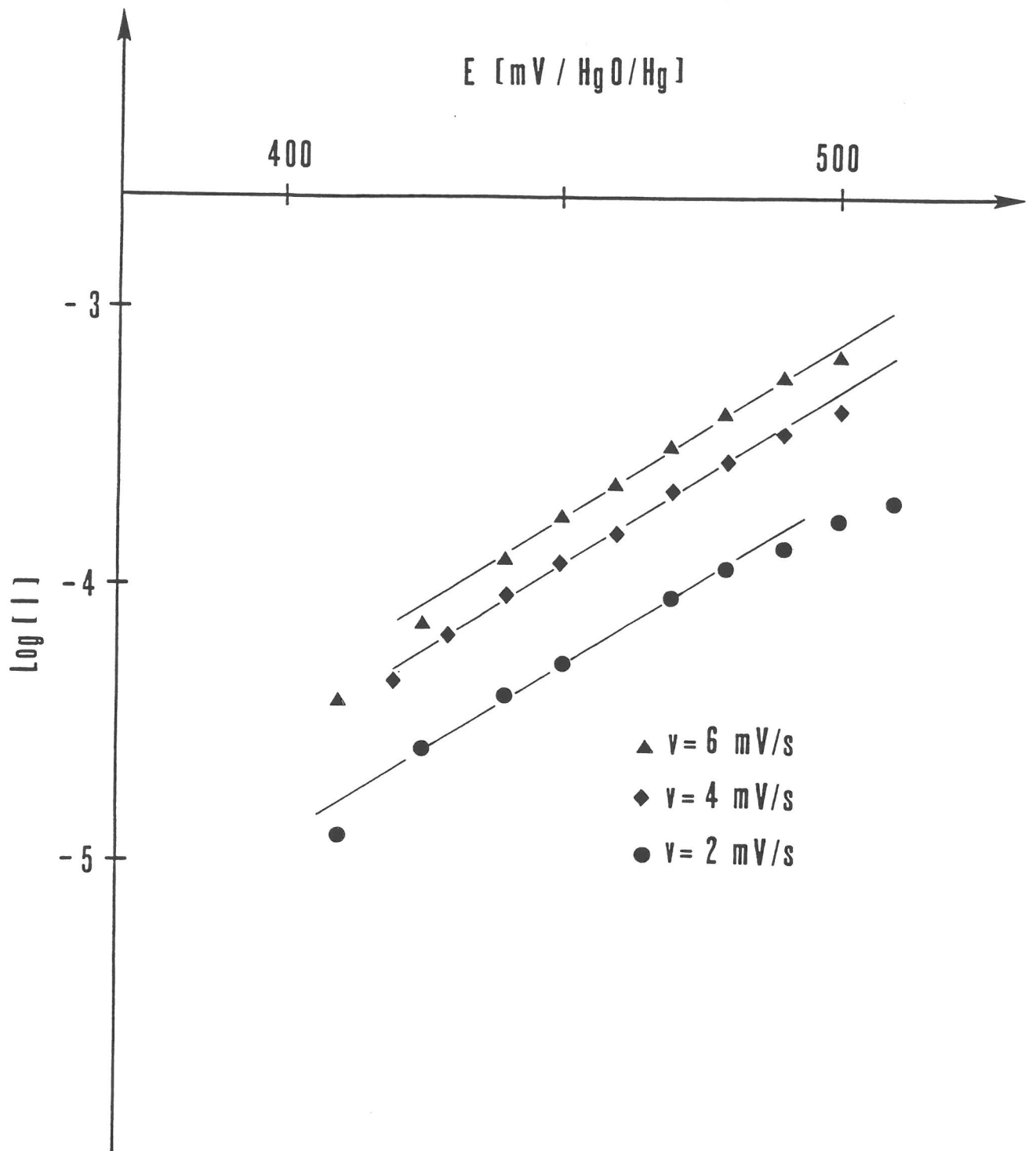
#### V.4.2. Détermination des paramètres électrocinétiques : étape limitante

Dans le cas d'une réaction élémentaire correspondant à un mécanisme d'activation ou de transfert de charge, le potentiel E est lié à la densité de courant par la relation.

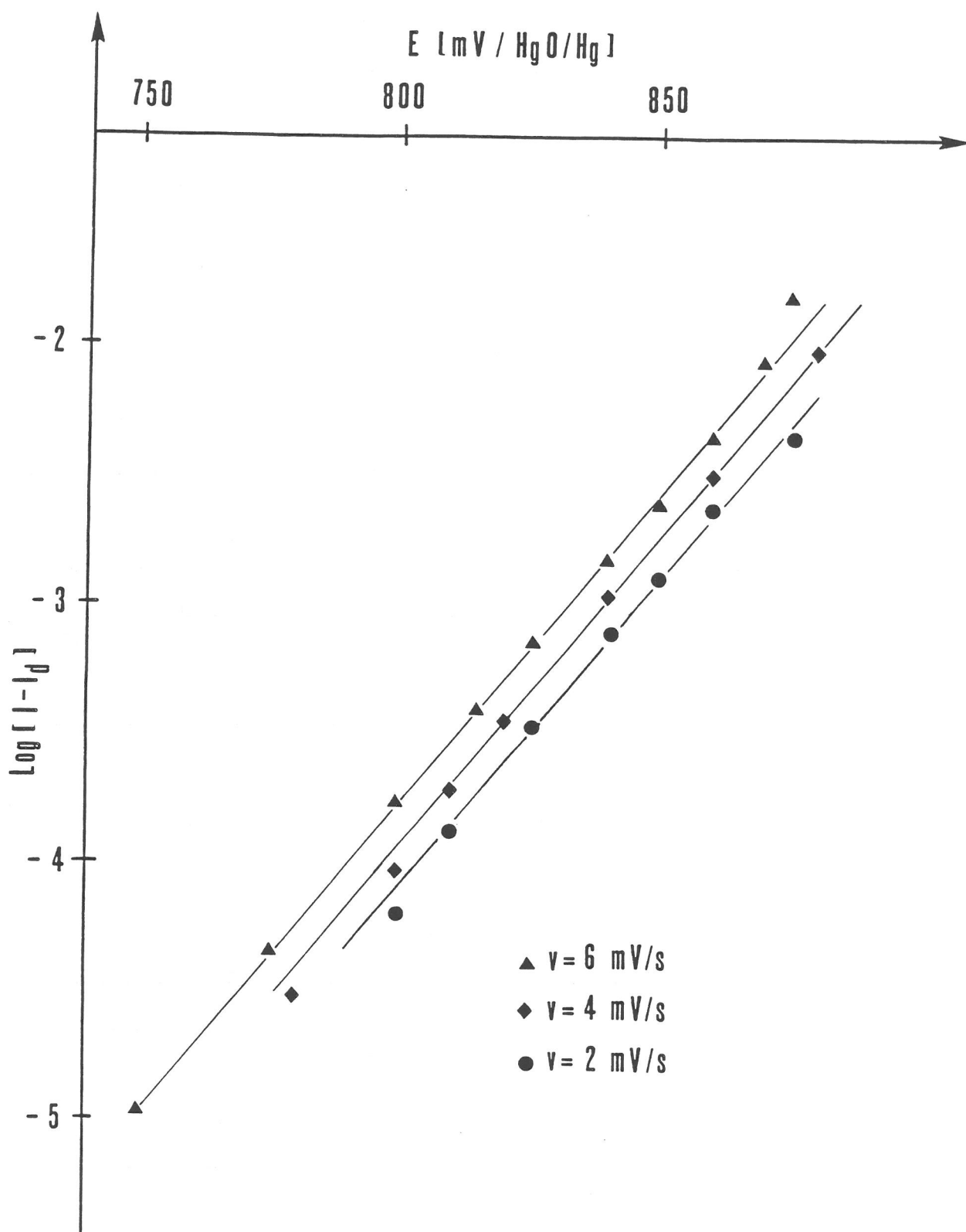
$$E = -b \ln i_0 + b \ln i$$

dans laquelle  $i_0$  représente le courant d'échange et b la pente de Tafel qui est égale à  $RT/\alpha F$  dans laquelle R, T et F ont leur signification habituelle et  $\alpha$  représente le coefficient transfert ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ). La pente de Tafel b est caractéristique de l'étape qui limite le mécanisme réactionnel, et par conséquent, elle représente un paramètre important dans la détermination de celle-ci.

Une étude voltampérométrique a été réalisée sur des céramiques de  $La_{1,70}Nd_{0,30}CuO_4$  de compacités supérieures à 70 %, fixées sur des électrodes à disque tournant (Cf. paragraphe V.2.3), pour diverses vitesses de balayage afin de déterminer le domaine de potentiel correspondant à un comportement électrochimique de type Tafel. A partir de cette étude, il a été déduit la variation du logarithme de I en fonction de E pour les diverses électrodes étudiées et dans des domaines de potentiel tels que les phénomènes de diffusion (comme le plateau de diffusion  $O_1$ ) ne sont pas prépondérants (Fig. II.39 et II.40). Il est à noter que le courant  $I_{O_2}$  caractéristique du dégagement de l'oxygène a été



**Fig. II.39 :**  
Comportement de Tafel ( $\log I = f(E)$ ) d'une céramique de  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_4$  de 70 % de compacité avant le palier de diffusion,  $\text{O}_I$ , à diverses vitesses de balayage.



**Fig. II.40 :**  
Comportement de Tafel ( $\text{Log}(I - I_0) = f(E)$ ) d'une céramique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de 70 % de compacité avant le dégagement de l'oxygène,  $\text{O}_{II}$ , à diverses vitesses de balayage.

TABLEAU II.20

Paramètres électrocinétiques correspondant au mécanisme de dégagement de l'oxygène, selon réf. [65]

a) dans le cas de faibles surtensions

ETAPE DETERMINANTE	$i = f(\eta, [\text{OH}^-])$	$\eta = f(i, [\text{OH}^-])$
ETAPE (1) $\text{M} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{ads}}$	$nF k_1 [\text{OH}^-]$	$\forall \eta \quad i = \text{cte}$
ETAPE (2) $\text{M}(\text{OH})_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{des}} + e^-$	$nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]} \exp\left(-\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{\alpha_2 F} \ln nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]} + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln i$
ETAPE (3) $\text{M}(\text{OH})_{\text{des}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	$nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2} [\text{OH}^-]^2 \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{F} \ln nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2} [\text{OH}^-]^2 + \frac{RT}{F} \ln i$
ETAPE (4) $\text{M}(\text{O})_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{des}} + e^-$	$nF \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_1 k_2 k_3} [\text{OH}^-]^2 \exp\left(-\frac{(1+\alpha_4)F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{(1+\alpha_4)F} \ln nF \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_1 k_2 k_3} [\text{OH}^-]^2 + \frac{RT}{(1+\alpha_4)F} \ln i$
ETAPE (5) $2 \text{M}(\text{O})_{\text{des}} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{O}_2$	$nF \frac{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2}{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2} [\text{OH}^-]^4 \exp\left(-\frac{4F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{4F} \ln nF \frac{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2}{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2} [\text{OH}^-]^4 + \frac{RT}{4F} \ln i$

ETAPE DETERMINANTE	$\left[\frac{\delta \ln i}{\delta \ln [\text{OH}^-]}\right]_{\eta}$	$\left[\frac{\delta \eta}{\delta \ln [\text{OH}^-]}\right]_i$	$b' = \left[\frac{\delta \eta}{\delta \ln i}\right]_{[\text{OH}^-]}$	$\alpha_i = 1/2$	$b$ (mV)	$i_0$ (A.m <sup>-2</sup> )
ETAPE (1) $\text{M} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{ads}}$	1	-	-	-	-	-
ETAPE (2) $\text{M}(\text{OH})_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{des}} + e^-$	-	-	$\frac{RT}{\alpha_2 F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]}$
ETAPE (3) $\text{M}(\text{OH})_{\text{des}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	2	$-2 \frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	58	$nF \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2} [\text{OH}^-]^2$
ETAPE (4) $\text{M}(\text{O})_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{des}} + e^-$	2	$-\frac{2RT}{(1+\alpha_4)F}$	$\frac{RT}{(1+\alpha_4)F}$	$\frac{2RT}{3F}$	38	$nF \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_1 k_2 k_3} [\text{OH}^-]^2$
ETAPE (5) $2 \text{M}(\text{O})_{\text{des}} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{O}_2$	4	$-\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{4F}$	$\frac{RT}{4F}$	145	$nF \frac{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2}{k_1^2 k_2^2 k_3^2 k_4^2} [\text{OH}^-]^4$

b) dans le cas de fortes surtensions

ETAPE DETERMINANTE	$i = f(\eta, [\text{OH}^-])$	$\eta = f(i, [\text{OH}^-])$
ETAPE (1) $\text{M} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{ads}}$	$nF k_1 [\text{OH}^-]$	$\forall \eta \quad i = \text{cte}$
ETAPE (2) $\text{M}(\text{OH})_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{des}} + e^-$	$nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]} \exp\left(-\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{\alpha_2 F} \ln nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]} + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln i$
ETAPE (3) $\text{M}(\text{OH})_{\text{des}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	$nF k_3 [\text{OH}^-]$	$\forall \eta \quad i = \text{cte}$
ETAPE (4) $\text{M}(\text{O})_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{des}} + e^-$	$nF k_4 \exp\left(-\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)$	$-\frac{RT}{\alpha_4 F} \ln nF k_4 + \frac{RT}{\alpha_4 F} \ln i$
ETAPE (5) $2 \text{M}(\text{O})_{\text{des}} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{O}_2$	$k_5$	$\forall \eta \quad i = \text{cte}$

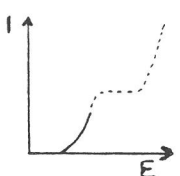
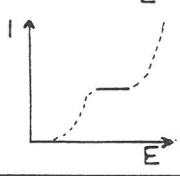
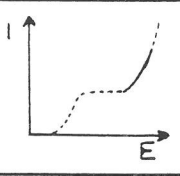
  

ETAPE DETERMINANTE	$\left[\frac{\delta \ln i}{\delta \ln [\text{OH}^-]}\right]_{\eta}$	$\left[\frac{\delta \eta}{\delta \ln [\text{OH}^-]}\right]_i$	$b' = \left[\frac{\delta \eta}{\delta \ln i}\right]_{[\text{OH}^-]}$	$\alpha_i = 1/2$	$b$ (mV)	$i_0$ (A.m <sup>-2</sup> )
ETAPE (1) $\text{M} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{ads}}$	1	-	-	-	-	-
ETAPE (2) $\text{M}(\text{OH})_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{\text{des}} + e^-$	-	-	$\frac{RT}{\alpha_2 F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nF \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]}$
ETAPE (3) $\text{M}(\text{OH})_{\text{des}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	1	-	-	-	-	-
ETAPE (4) $\text{M}(\text{O})_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{M}(\text{O})_{\text{des}} + e^-$	0	0	$\frac{RT}{\alpha_4 F}$	$2 \frac{RT}{F}$	116	$nF k_4$
ETAPE (5) $2 \text{M}(\text{O})_{\text{des}} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{O}_2$	0	-	-	-	-	-



déterminé sur les courbes voltampérométriques, à partir du courant total  $I$  mesuré auquel il a été soustrait le courant  $I_d$  dû à l'oxydation du matériau (pic  $O_I$ ) :  $I_{O_2} = I - I_d$ . Pour chaque domaine de potentiel  $380 \leq E \leq 510$  mV (Fig. II.39) et  $750 \leq E \leq 880$  mV (Fig. II.40), un comportement de Tafel est observé et cela quelle que soit la vitesse de balayage ( $2 \leq v \leq 6$  mV/s). Le tableau suivant résume l'ensemble des principaux paramètres électrocinétiques relatifs au mécanisme d'oxydation et de dégagement de l'oxygène obtenu sur des électrodes poreuses de  $La_{1,70}Nd_{0,30}CuO_4$  ( $c \approx 80$  %).

TABLEAU II.21

	Domaine de potentiel	Comportement de type Tafel $E = a + b \ln I$	Visualisation sur les courbes
Oxydation du matériau	$380 \leq E \leq 510$ mV	$b_{exp.} = 70$ mV $\approx RT/F$ indépendant de $\alpha$	
	$600 \leq E \leq 700$ mV	VE, $i = i_{limite} = c^{te}$ $D_x \approx 10^{-8}$ cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> mécanisme de diffusion (Cf. § V.2.3.)	
Dégagement de l'oxygène	$750 \leq E \leq 880$ mV	$b_{exp.} = 40$ mV $\approx 2RT/(1+\alpha)F$ avec $\alpha = 0,50$ mécanisme d'activation	

Il est alors possible de comparer ces valeurs avec celles correspondant aux paramètres électrocinétiques reportées aux tableaux II.20 a et b.

Dans le cas du dégagement de l'oxygène d'électrodes de type  $ABO_{3-x}$ , il a été montré que l'étape déterminante correspond à la réaction -2- d'activation du mécanisme réactionnel reporté précédemment [80,81]. De plus, des travaux récents sur des électrodes de  $La_2CuO_4$  ont mis en évidence, d'une part, que les mécanismes d'oxydation et de dégagement d'oxygène sont fortement corrélés et, d'autre part, que l'étape déterminante est également l'étape -2- du mécanisme de dégagement de l'oxygène. Il semblerait donc, d'après les résultats obtenus dans ce travail, que le mécanisme siégeant aux électrodes de  $La_{1,70}Nd_{0,30}CuO_4$  est modifié par rapport à celui de  $La_2CuO_4$ . En effet, la surtension  $\eta$  relative au dégagement de l'oxygène devient, dans ce cas, plus élevée ( $\eta_{O_2} \geq 400$  mV) que

celle de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $\eta_{\text{O}_2} \approx 200$  mV), ce qui rend compte d'une plus faible activité électrocatalytique vis-à-vis de cette réaction. Par conséquent, il est possible, contrairement à  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , de différencier clairement le mécanisme d'oxydation du matériau par rapport à celui relatif au dégagement de l'oxygène. Le comportement électrochimique peut donc être décomposé en deux étapes distinctes, l'une liée à l'oxydation du matériau ( $380 \leq E \leq 700$  mV), dont l'étape limitante correspond à une réaction acido-basique ( $\text{M}(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M}(\text{O}^-)_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$ ), pour laquelle la pente ne dépend pas du coefficient de transfert  $\alpha$  (Cf. Tab. II.21), et l'autre relative à la réaction de dégagement de l'oxygène dont l'étape limitante est l'étape -4- du mécanisme reporté précédemment.

Dans le domaine de potentiel compris entre 350 et 550 mV, le taux de recouvrement de l'espèce  $\text{OH}_{\text{ads}}$  ( $\theta_{\text{OHads}}$ ) est très supérieur à celui de l'espèce  $\text{O}^-_{\text{ads}}$  ( $\theta_{\text{O}^-_{\text{ads}}}$ ), donc la cinétique d'oxydation est très lente. Lorsque le potentiel augmente,  $550 \leq E \leq 700$  mV, la vitesse de la réaction et corrélativement l'intensité devrait augmenter ( $\theta_{\text{OH}^-_{\text{ads}}}$  diminue et  $\theta_{\text{O}^-_{\text{ads}}}$  augmente). Il a effectivement été montré que la vitesse de la réaction est maximale pour un potentiel de polarisation anodique de 600 mV (Cf. paragraphe V.2.1.). Toutefois, le courant atteint une valeur limite  $I_d$ , ce qui correspond à un mécanisme de diffusion au sein du matériau. Le coefficient de diffusion est environ égal à  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il pourrait être lié à la mobilité d'espèces  $\text{O}^-$  dans le matériau sous l'effet d'un gradient de potentiel électrochimique de l'oxygène ( $\mu_i = \mu_i + z_i F \phi$  où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce concernée,  $z_i$  sa charge et  $\phi$  le champ électrique interne) qui se stabiliseraient dans un site de moindre énergie ( $\text{O}^- + e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ) conduisant à l'oxydation du matériau ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+} + e^-$ ). Dans un tel processus, les espèces  $\text{O}^-_{\text{ads}}$  seraient consommées, ce qui expliquerait que l'étape 3 reste limitante. En effet, la condition  $\theta_{\text{OHads}} \gg \theta_{\text{O}^-_{\text{ads}}}$  est toujours vérifiée et ceci quel que soit le potentiel ( $E \leq 700$  mV).

Le mécanisme d'oxydation des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  par voie électrochimique, sur la base des travaux antérieurs pourrait alors s'écrire :



Pour des potentiels supérieurs à 700 mV, le taux de recouvrement des espèces  $\text{O}^-_{\text{ads}}$  est beaucoup plus grand que toutes les autres espèces, notamment  $\text{O}_{\text{ads}}$ , ce qui devrait

favoriser leur diffusion au sein du matériau. Or, il a été montré que la vitesse d'oxydation décroît fortement pour un potentiel d'oxydation de 800 mV (Cf. paragraphe V.3.1.). Dans ce cas, le dégagement de l'oxygène doit perturber la surface de l'électrode par la formation de microélectrode triple contact (solide-liquide-gaz) et ainsi l'oxydation de coeur du matériau. Les deux mécanismes (oxydation de coeur et dégagement de l'oxygène) deviennent alors concurrents.

### ***V.5. Conclusion***

Cette étude a permis, dans une première étape, de définir un protocole d'oxydation par voie électrochimique des phases T/O du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , puis dans une deuxième étape de déterminer les paramètres électrocinétiques qui conditionnent la réaction d'oxydation de coeur des matériaux. Il a été montré dans le cas des phases étudiées contenant du néodyme que le mécanisme d'oxydation peut être séparé de celui du dégagement de l'oxygène. De part ces résultats, il en a été déduit un mécanisme d'oxydation sur la base des travaux réalisés par ailleurs.

## **CHAPITRE VI**

**ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES  
DES PHASES DU SYSTEME  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$   
OXYDEES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE**

Comme il a été vu au chapitre IV, l'application des hautes pressions d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) sur quelques compositions de la solution solide  $La_{2-x}Nd_xCuO_4$  de structure T/O ( $0 \leq x \leq 0,50$ ) conduit à une modification des propriétés électriques qui se traduit alors par une diminution brutale de la résistivité préfigurant l'apparition d'un comportement supraconducteur ( $T \leq 40$  K). Par ailleurs, dans le chapitre V, il a été montré qu'il est possible d'oxyder de façon massive une électrode constituée d'une céramique de  $La_{2-x}Nd_xCuO_4$  sous polarisation anodique contrôlée.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'étudier l'effet de l'oxydation par voie électrochimique sur les propriétés physico-chimiques des phases du système  $La_2CuO_4 - Nd_2CuO_4$ . En outre, une étude préliminaire sur la réversibilité du traitement électrochimique sera abordée.

Il est rappelé ci-dessous, de façon succincte, les principales conditions expérimentales déduites de l'étude précédente (chapitre V) :

- pH = 14 (KOH 1M),
- atmosphère : air,
- $T = 25^\circ C$ ,
- potentiel appliqué  $E_{ox} = 600$  mV,  $t \geq 15$ h,
- électrode de travail dite "fixe" réalisée à partir de céramique de densité proche de 70 % du composé à étudier.

### ***VI.1. Etude préliminaire de l'oxydation électrochimique des composés $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ de structure T' ( $x \geq 0,60$ )***

Le comportement électrochimique (I,E), en milieu alcalin, d'électrodes de  $La_{2-x}Nd_xCuO_4$  de structure T' a été reporté à la figure II.41. Celui-ci est quasiment identique à celui obtenu pour les phases de structure T/O (Cf. figure II.28). Toutefois, il apparaît clairement que pour les phases de type T' les phénomènes de réduction sont fortement déplacés vers des potentiels positifs. Dans le domaine de potentiel lié à des phénomènes d'oxydation  $O_I$  ( $450 \leq E \leq 500$  mV) viennent se superposer ceux liés à des phénomènes de réduction  $R_I$ . De plus, la réaction de dégagement de l'oxygène semble se produire à des potentiels plus faibles, ce qui entraîne une diminution du domaine de

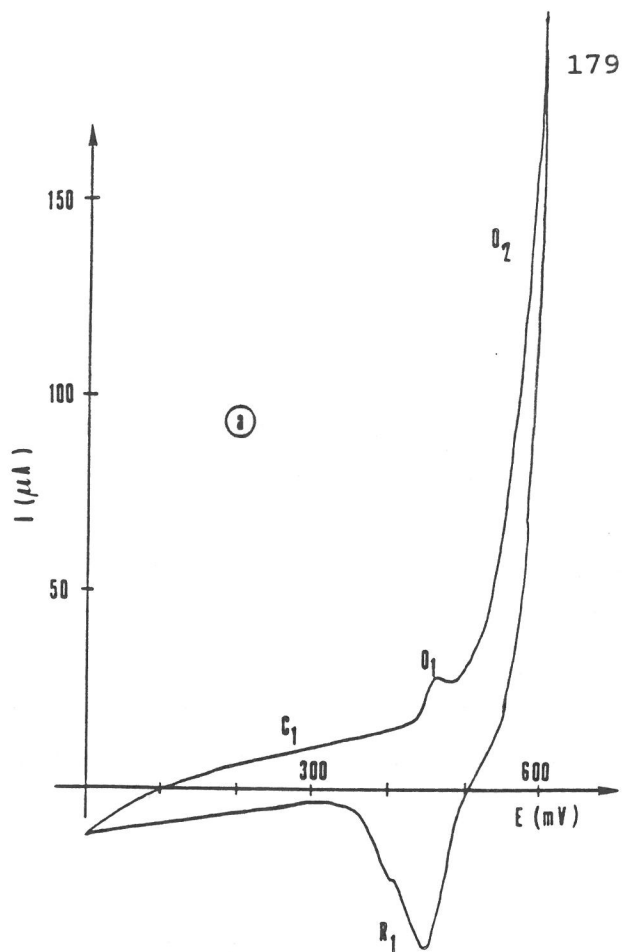
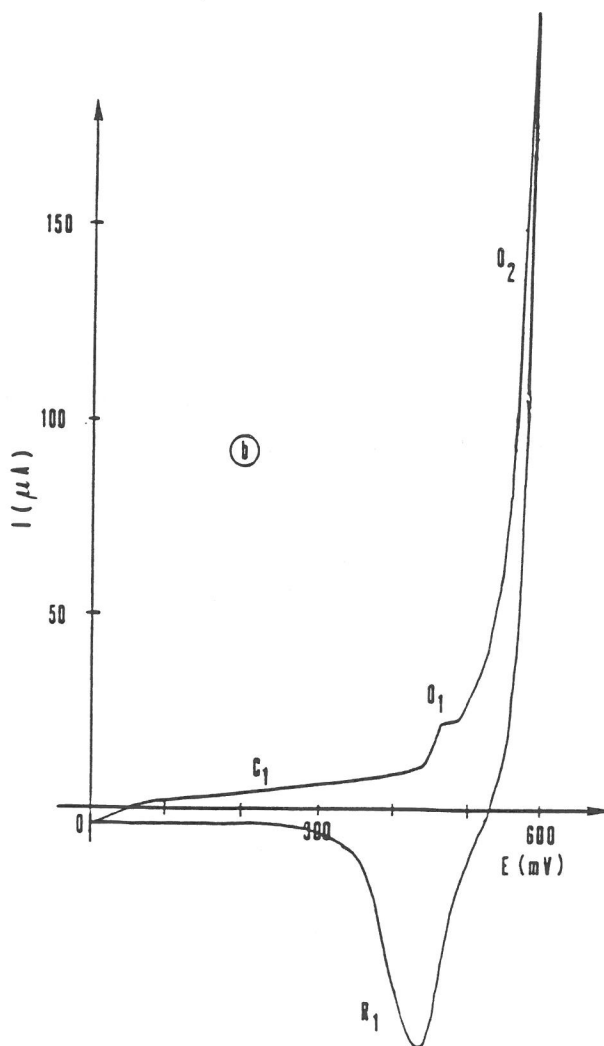


Fig. II.41 :  
 Courbes voltampérométriques  
 de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (a) et  
 $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{1,20}\text{CuO}_4$  (b) de structure T'



potentiel lié au plateau de diffusion  $O_I$ . Celui-ci passe, en effet, de 200 mV à 50 mV dans le cas des phases de structure T'. En d'autres termes, l'oxydation par voie électrochimique des composés  $La_{2-x}Nd_xCuO_4$  de structure T' semble plus difficile à définir que dans le cas des phases T/O.

Une polarisation anodique dans les conditions définies dans le cas des composés de la solution solide de type T/O, rappelées au début de ce chapitre, a été réalisée sur quelques composés de structure T'. Un tel traitement a montré une augmentation du potentiel de repos  $E_{i=0}$  mettant en évidence une oxydation de la surface, mais celui-ci diminue en fonction du temps pour atteindre sa valeur initiale avant polarisation. De plus, aucun changement sur le plan des propriétés physico-chimiques n'a pu être décelé. Il semble, donc, que pour de telles conditions de polarisation, aucune oxydation de coeur n'est apparue. Par conséquent, dans ce qui suit, nous ne nous intéresserons qu'aux composés de la solution solide  $La_{2-x}Nd_xCuO_4$  de type T/O.

## ***VI.2. Etude des propriétés physico-chimiques des composés $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ ( $0,10 \leq x \leq 0,50$ ) de structure T/O après polarisation anodique***

### ***VI.2.1. Etude structurale et chimique***

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés en mode pas à pas pendant 15 heures ne révèlent la présence que d'une seule phase de type T/O, comme le montre à titre d'exemple celui obtenu pour le composé  $La_{1,70}Nd_{0,30}CuO_{4+\delta}$  (Fig. II.42). Les raies observées ont été indexés dans le système orthorhombique avec le groupe spatial Bmab.

Pour chaque composition x en néodyme, l'évolution des paramètres cristallins, du volume par groupement formulaire et du rapport  $c/\bar{a}$  ( $\bar{a} = (a+b)/2$ ) déterminés sur les composés avant et après polarisation anodique (Fig. II.43a et b), fait apparaître les points suivants :

- une diminution des paramètres a et b et une légère augmentation de la distorsion orthorhombique,
- une augmentation du paramètre c ( $\Delta c/c \approx 0,6 \%$ ), et par conséquent une augmentation du rapport  $c/\bar{a}$ ,
- une augmentation du volume par groupement formulaire.

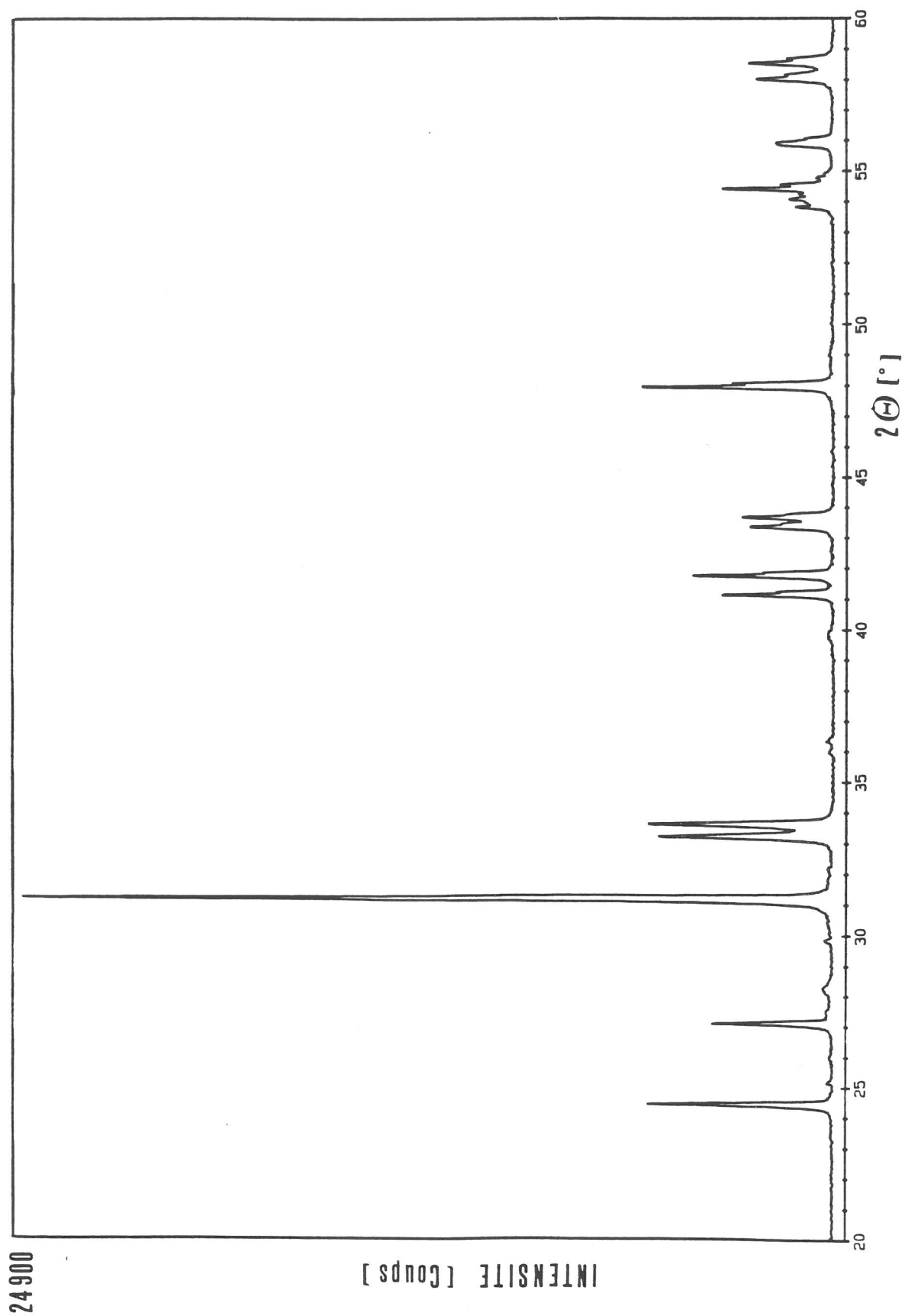
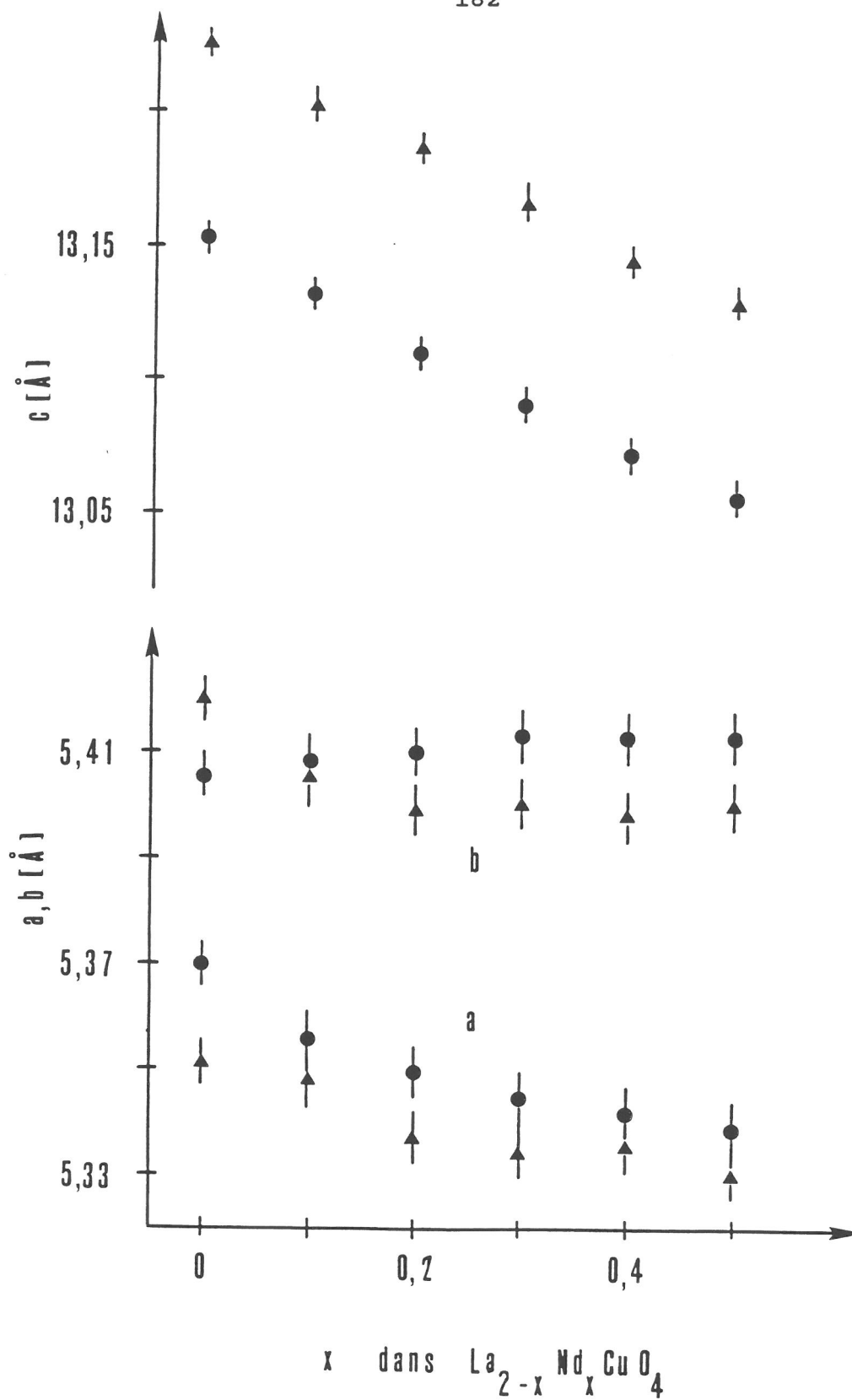


Fig. II.42 :  
Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_{4.08}$  après polarisation anodique (600 mV, 15h)



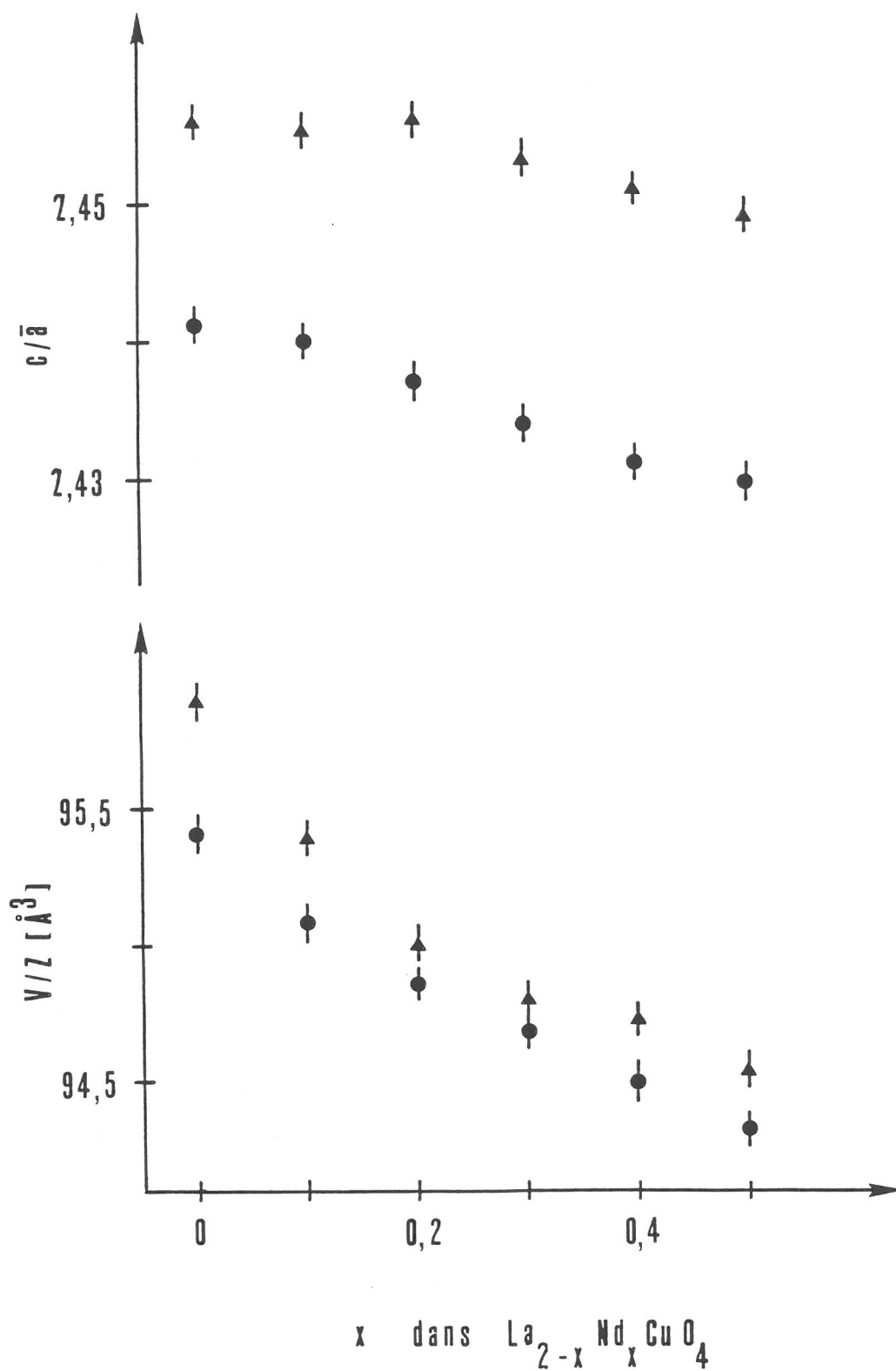


**Fig. II.43a :**

Evolution des paramètres cristallins  $a$ ,  $b$  et  $c$  en fonction du taux de néodyme  $x$ .

Cercles : traitement à l'air,

Triangles : polarisation anodique (600 mV, 15h).



**Fig. II.43b :**

Evolution du volume de maille par groupement formulaire  $V/Z$  et du rapport  $c/\bar{a}$  en fonction du taux de néodyme  $x$ .

Cercles : traitement à l'air,

Triangles : Polarisation anodique (600 mV, 15h).

L'accroissement après oxydation électrochimique du paramètre  $c$  et du volume de maille traduit l'insertion d'espèces oxygénées au sein de la structure. Les résultats du dosage chimique montrent, en effet, que l'écart à la stoechiométrie en oxygène est de l'ordre de 0,08 aux erreurs d'incertitude près ( $\pm 0,01$ ) et ceci quel que soit  $x$  (Tab. II.22). Corrélativement, l'augmentation de la concentration en cuivre (III) est vraisemblablement à l'origine de la diminution des paramètres  $a$  et  $b$ .

**TABLEAU II.22**

Concentration de cuivre (III) ( $\tau$ ) et écart à la stoechiométrie en oxygène ( $\delta$ ) pour quelques compositions de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  après oxydation électrochimique

$x$	$\tau$	$\delta$
0,10	0,16	0,08
0,20	0,18	0,09
0,30	0,16	0,08
0,40	0,14	0,07
0,50	0,14	0,07

Dans le but de déterminer s'il existe un ordre entre les atomes oxygènes interstitiels au sein de la structure des phases étudiées, une étude de diffraction électronique a été entreprise sur le composé  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$ . Les premiers résultats obtenus permettent de montrer :

- à 300 K, les clichés de diffraction électronique ne montrent aucune surstructure et sont identiques à ceux observés dans le cas de la phase stoechiométrique en oxygène ( $\delta = 0$ ),
- à environ 100 K, il existe deux types de cristaux
  - \* les premiers présentant des clichés identiques à ceux observés à 300 K,
  - \* les seconds conduisant à des clichés sur lesquels les taches satellites forment une croix autour des réflexions principales.

Ces résultats sont proches de ceux obtenus sur des cristallites de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,09}$  [51].

Cette étude préliminaire semble montrer que les atomes oxygènes interstitiels sont ordonnés à une température voisine de celle de l'azote liquide ( $T \approx 100$  K). Toutefois,

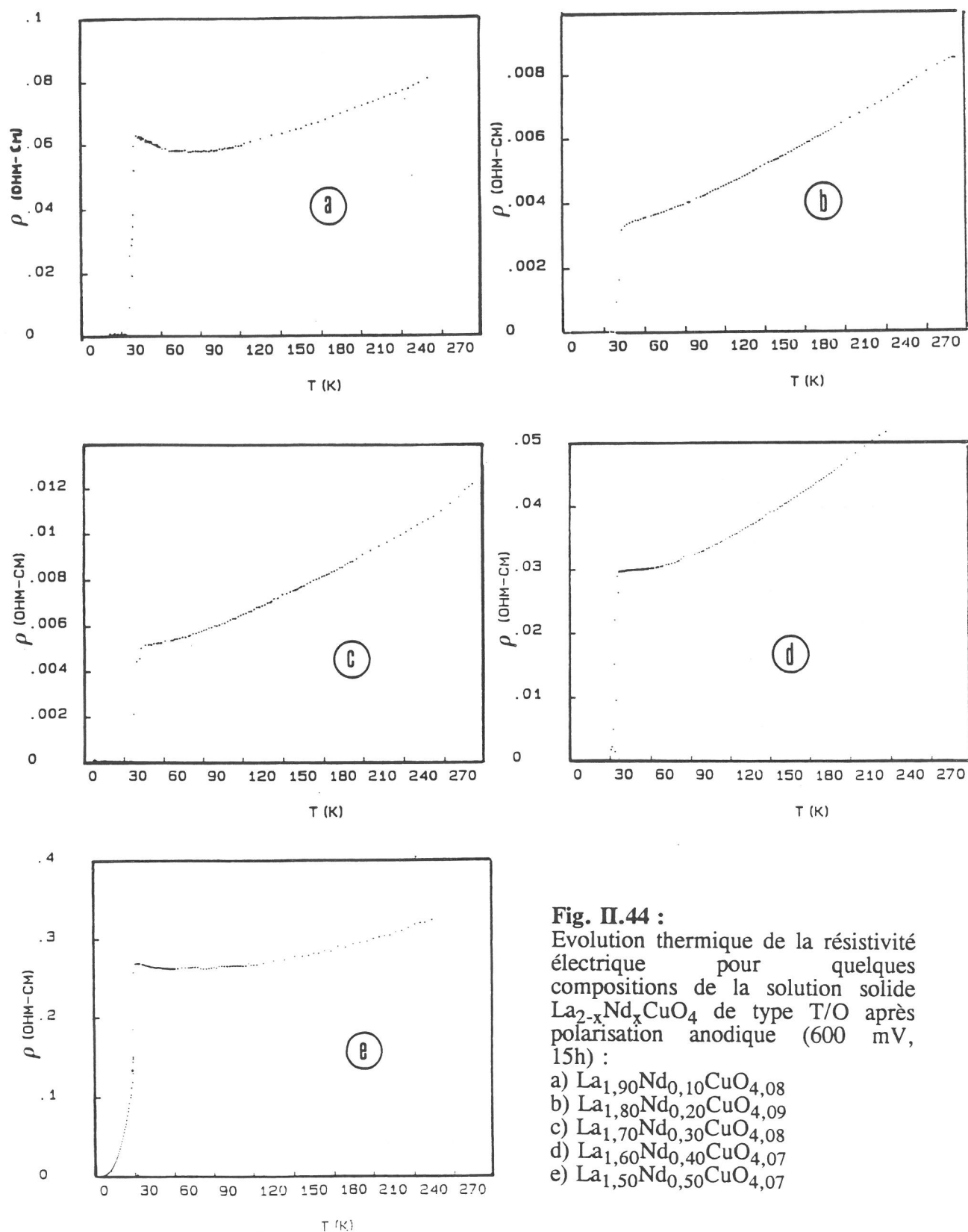
dans l'état actuel de ce travail et dans la mesure où ni la maille élémentaire, ni le groupe d'espace n'ont pu être déterminés, il apparaît hasardeux de conclure de façon précise sur la nature de cet ordre.

## ***VI.2.2. Etude des propriétés physiques***

### ***VI.2.2.1. Propriétés électriques et pouvoir thermoélectrique***

A la figure II.44 a été rassemblée l'évolution thermique de la résistivité électrique de quelques composés de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O oxydés par voie électrochimique à un potentiel de 600 mV maintenu pendant 15 heures. Ces courbes montrent une modification importante de la conductivité électrique (Cf. paragraphe III.4.1) après traitement électrochimique puisqu'un comportement métallique est observé pour des températures comprises entre 50 et 300 K, quelle que soit la composition  $x$  en néodyme. A basse température, en deçà de la température critique  $T_c$ , les divers composés deviennent supraconducteurs. Dans le cas de la phase  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,08}$ , deux transitions supraconductrices sont décelées. Comme dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,09}$  [51], elles pourraient être attribuées à l'apparition de deux phases supraconductrices pour lesquelles le taux d'oxygène interstitiel serait différent. Toutefois, ce phénomène paraît bien moins marqué que dans le cas de la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,09}$ . Cependant, pour des taux de néodyme plus élevé ( $x = 0,20 ; 0,30 ; 0,40$ ), il semble qu'une seule transition soit observée.

L'évolution thermique du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  (Fig. II.45) permet de montrer que dans un domaine de température compris entre 120 et 300 K,  $\alpha$  diminue lorsque la température augmente. Ceci semble en contradiction avec le fait que dans le cas d'un métal possédant des porteurs de type p,  $\alpha$  doit augmenter avec la température. Un comportement similaire a été observé dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,09}$  [51] et a été attribué à l'apparition de deux types de porteurs (n et p) par analogie avec les phases  $\text{La}_{1,86}\text{Sr}_{0,14}\text{CuO}_4$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , pour lesquelles le changement de signe de  $\alpha$  autour de 450 K et 130 K, respectivement, rend compte d'un tel phénomène [82,83]. Ceci pourrait aussi résulter, comme l'a suggérer J.B. Goodenough d'une augmentation de la masse effective des électrons de conduction par suite des interactions électrons-phonons dans une bande étroite [84].

**Fig. II.44 :**

Evolution thermique de la résistivité électrique pour quelques compositions de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O après polarisation anodique (600 mV, 15h) :

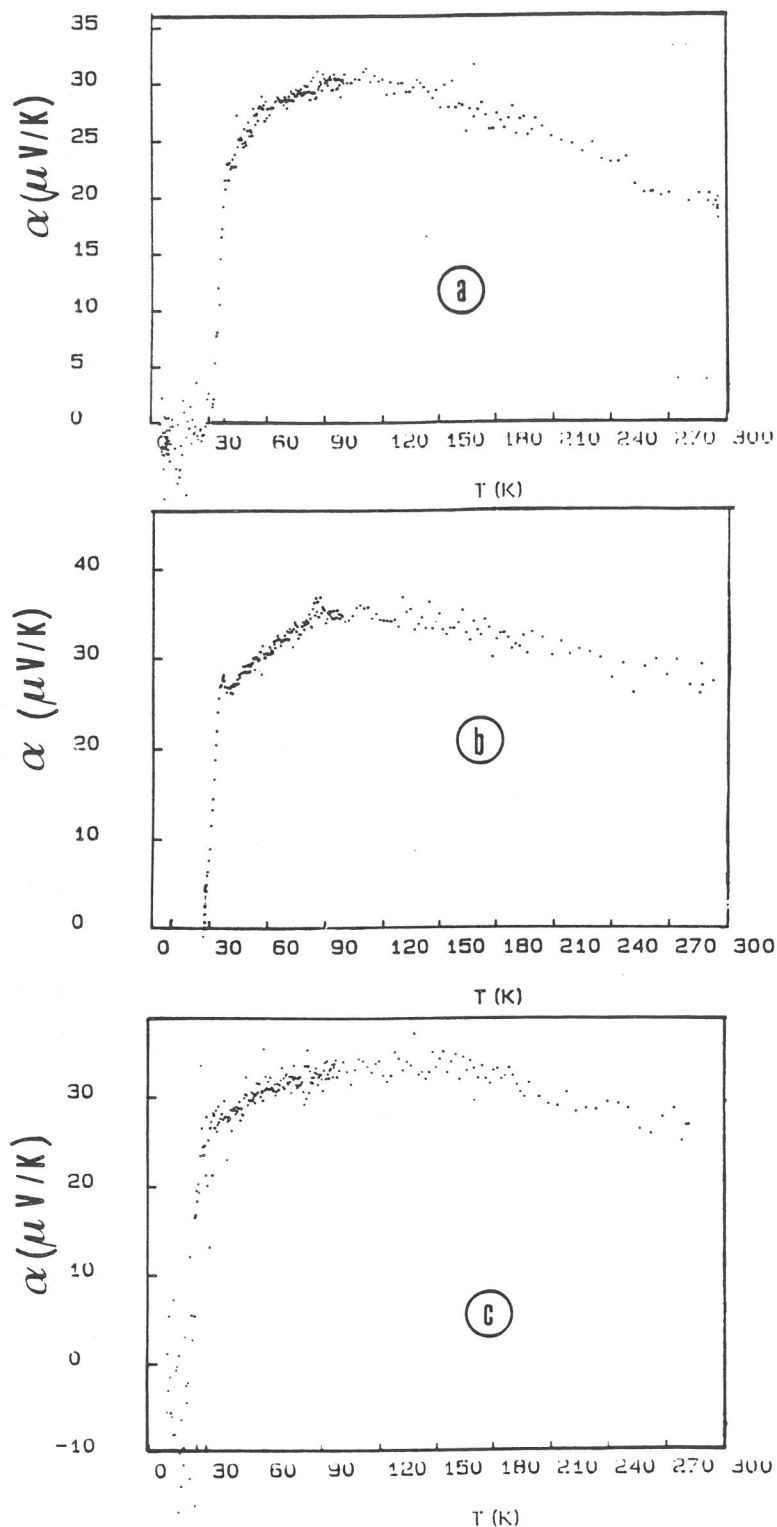
a)  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,08}$

b)  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_{4,09}$

c)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$

d)  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,07}$

e)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,07}$



**Fig. II.45 :**

Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique pour quelques composition de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O après polarisation anodique (600 mV, 15h) :

- a)  $\text{La}_{1.90}\text{Nd}_{0.10}\text{CuO}_{4.08}$
- b)  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_{4.08}$
- c)  $\text{La}_{1.50}\text{Nd}_{0.50}\text{CuO}_{4.07}$

En deçà de  $T_c$ ,  $\alpha$  chute brutalement. De plus quelle que soit la composition en néodyme, les valeurs de  $\alpha$  à température constante sont quasiment les mêmes ; ainsi, après traitement électrochimique, le nombre de porteurs pour les diverses phases étudiées semble identique. Ceci corrobore les résultats de l'analyse chimique (Tab. II.22) qui ont montré que la concentration en cuivre(III) est sensiblement égale pour toutes les valeurs de  $x$  ( $0,10 \leq x \leq 0,50$ ).

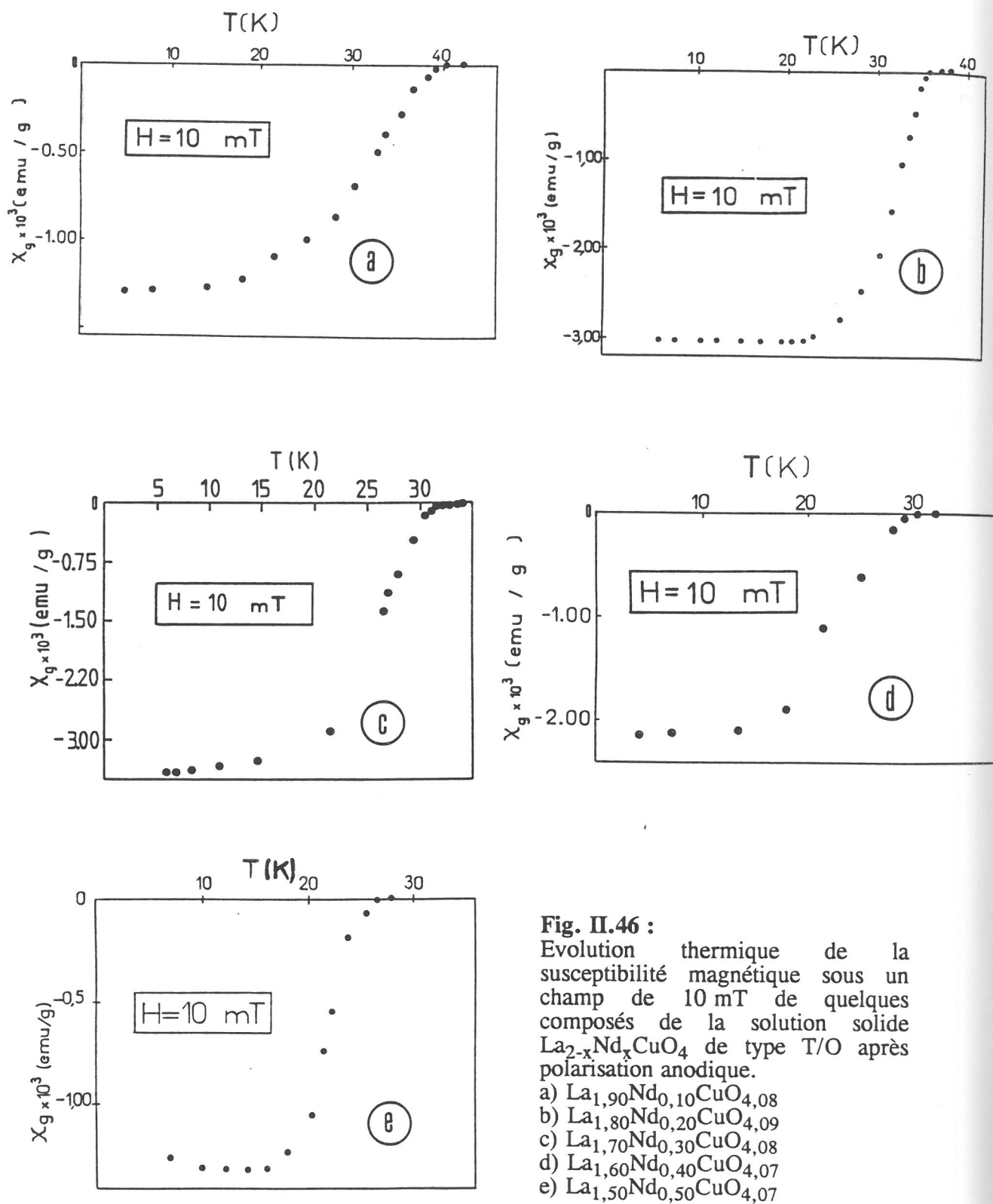
#### VI.2.2.2. Propriétés magnétiques

L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique pour quelques compositions de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O oxydées par voie électrochimique (600 mV, 15h) a été réalisée sous un champ de 10 mT à l'aide d'un magnétomètre de Foner. L'ensemble des résultats a été reporté à la figure II.46. Un signal diamagnétique rendant compte d'un comportement supraconducteur est observé pour toutes les compositions en deçà de la température critique  $T_c$ . La valeur de la susceptibilité diamagnétique à 4,2 K est très faible dans le cas des phases  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_{4,09}$  et  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$ , pour lesquelles le volume supraconducteur apparaît être le plus élevé comparativement aux autres valeurs de  $x$ . L'évolution du moment magnétique  $M$  en fonction du champ magnétique  $H$  à 4,2 K, représenté à titre d'exemple sur les composés  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$  et  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,07}$  (Fig. II.47), met en évidence une variation linéaire de  $M$  avec  $H$  jusqu'à un champ  $H_{c1}$  qui diminue lorsque le taux de néodyme augmente (Tab. II.23).

**TABLEAU II.23**

Evolution de la température critique,  $T_c$ , et du champ critique  $H_{c1}$  en fonction du taux de néodyme  $x$

$x$	$T_c$ (K)	$H_{c1}$ (mT)
0,00	44	65
0,10	39	50
0,20	35	40
0,30	32	30
0,40	29	25
0,50	26	20

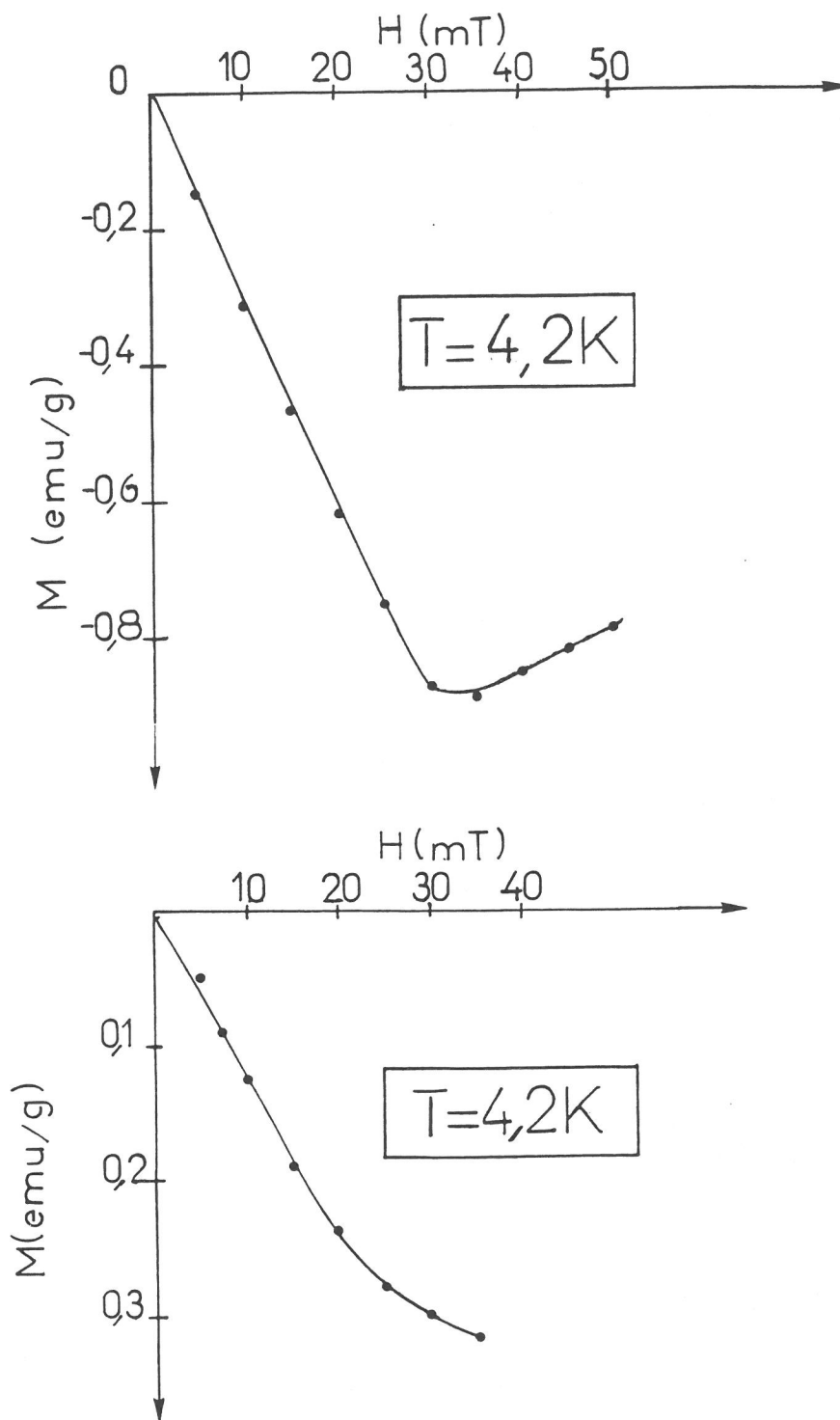


**Fig. II.46 :**

Evolution thermique de la susceptibilité magnétique sous un champ de 10 mT de quelques composés de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O après polarisation anodique.

- a)  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,08}$
- b)  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_{4,09}$
- c)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$
- d)  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,07}$
- e)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,07}$





**Fig. II.47 :**

Evolution du moment magnétique,  $M$ , en fonction du champ magnétique,  $H$  à 4,2 K de

a)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$

b)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,07}$

De plus, la température critique  $T_c$  diminue en fonction de  $x$  (Tab. II.23). Un tel comportement a également été observé dans le cas de la solution solide  $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$  pour chaque composition en strontium ( $0,10 \leq y \leq 0,20$ ) [7]. Celui-ci a été attribué à une diminution du volume de maille élémentaire par analogie aux phases de Chevrel  $\text{LnMo}_6\text{Se}_8$  pour lesquelles la température critique diminue de 11,3 K pour le lanthane à 6 K [85] pour le lutecium, plutôt qu'à un effet magnétique, du fait de la distance élevée entre les ions de terre-rare et les ions  $\text{Cu}^{2+}$  suggérant que les interactions magnétiques sont faibles [86]. Cette hypothèse peut également être envisagée dans le cas de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O, puisque d'une part le volume de la maille diminue lorsque le taux de néodyme augmente (Cf. Fig. II.43b) et d'autre part la distance moyenne entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  est importante ( $\approx 4,7 \text{ \AA}$ ) excluant ainsi toute interaction magnétique.

Par ailleurs, sur la base des résultats de microscopie électronique à transmission obtenus sur le composé stoechiométrique  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,00}$  (Cf. paragraphe III.3.2.), il serait possible de proposer une autre hypothèse. En effet, ceux-ci ont mis en évidence un ordre supplémentaire par rapport à  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,00}$ , qui est vraisemblablement lié à la présence du néodyme. Dans ces conditions, on peut supposer que l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  pourrait adopter une coordinence 8, comme dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , ce qui entraînerait la formation d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinence inférieure à 6, dont le nombre augmenterait avec le taux de néodyme. Ce phénomène induirait des défauts dans les plans  $\text{CuO}_2$  et conduirait donc à une diminution de la température critique.

### *VI.3. Etude de l'oxydation par voie électrochimique des phases $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ( $x = 0,60$ et $0,70$ )*

Il a été montré au chapitre IV qu'il était possible de transformer pour certaines compositions des phases de type T' en phases de type T/O sous l'effet conjoint de la pression d'oxygène et de la température. Ainsi, le domaine d'existence de la solution solide de type T/O a-t-il été étendu jusqu'à une composition proche de 0,80. De plus, cette transformation s'accompagne d'une augmentation du taux d'oxygène interstitiel ( $\delta \leq 0,03$ ).

Etant donné qu'il est possible d'oxyder par voie électrochimique les phases du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$  de type T/O (paragraphe VI.2), il était alors intéressant d'étudier l'influence de l'insertion électrochimique d'espèces oxygénées au sein des phases  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4+\delta}$  et  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_{4+\delta}$  de structure T/O obtenues sous haute pression d'oxygène.

Les oxydes  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x = 0,60$  et  $0,70$ ) ont préalablement été traités sous pression d'oxygène sous forme de poudre puis sous forme de pastille dans les conditions définies au chapitre IV et rappelées succinctement aux tableaux II.24 et II.25. Un écart à la stoechiométrie en oxygène de l'ordre de 0,03, déduit du dosage chimique du cuivre, a été observé (Cf. paragraphe IV.1.2.3.). Toutefois, aucun phénomène de supraconductivité ne peut être décelé sur les courbes de résistivité électrique en fonction de la température (Fig. II.48).

Après oxydation par voie électrochimique réalisée sous polarisation anodique ( $E_{\text{ox}} = 600 \text{ mV}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ ), la variation thermique de la résistivité électrique relative à la phase  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4+\delta}$ , est reportée à la figure II.49a. Elle révèle que le comportement électrique est de type métallique jusqu'à la température critique  $T_c$ , en deçà de laquelle le composé devient supraconducteur. Ceci est confirmé par l'apparition d'une faible susceptibilité diamagnétique pour  $T_c < 20 \text{ K}$  (Fig. II.49b). De plus, en accord avec ce qui a été observé précédemment pour les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  avec  $x \leq 0,50$  (Cf. paragraphe VI.2), ceci s'accompagne (Tab. II.24) :

- sur le plan cristallographique, de l'augmentation du paramètre  $c$ , de la distortion orthorhombique et du volume de la maille,
- sur le plan chimique, d'un accroissement de l'écart à la stoechiométrie en oxygène ( $\delta = 0,08$ ).

Il a été reporté à la figure II.50 l'évolution thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_{4+\delta}$  obtenu après polarisation anodique ( $E_{\text{ox}} = 600 \text{ mV}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ ). Malgré une chute brutale de la résistivité à environ 16 K aucun comportement supraconducteur n'est observé. Ceci est confirmé par l'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température qui ne montre aucune composante diamagnétique. Des temps de polarisation de 120 heures n'ont pas permis d'améliorer de façon notable les propriétés électroniques de la phase étudiée. En revanche, l'étude radiocristallographique a permis de confirmer la présence d'une seule phase de structure T/O et de montrer une augmentation du paramètre  $c$ , de la distorsion orthorhombique et du volume par rapport à la phase préparée sous pression d'oxygène (Tab. II.25). De plus, un écart à la stoechiométrie en oxygène de l'ordre de 0,08 a été déduit du dosage chimique.

TABLEAU II.24

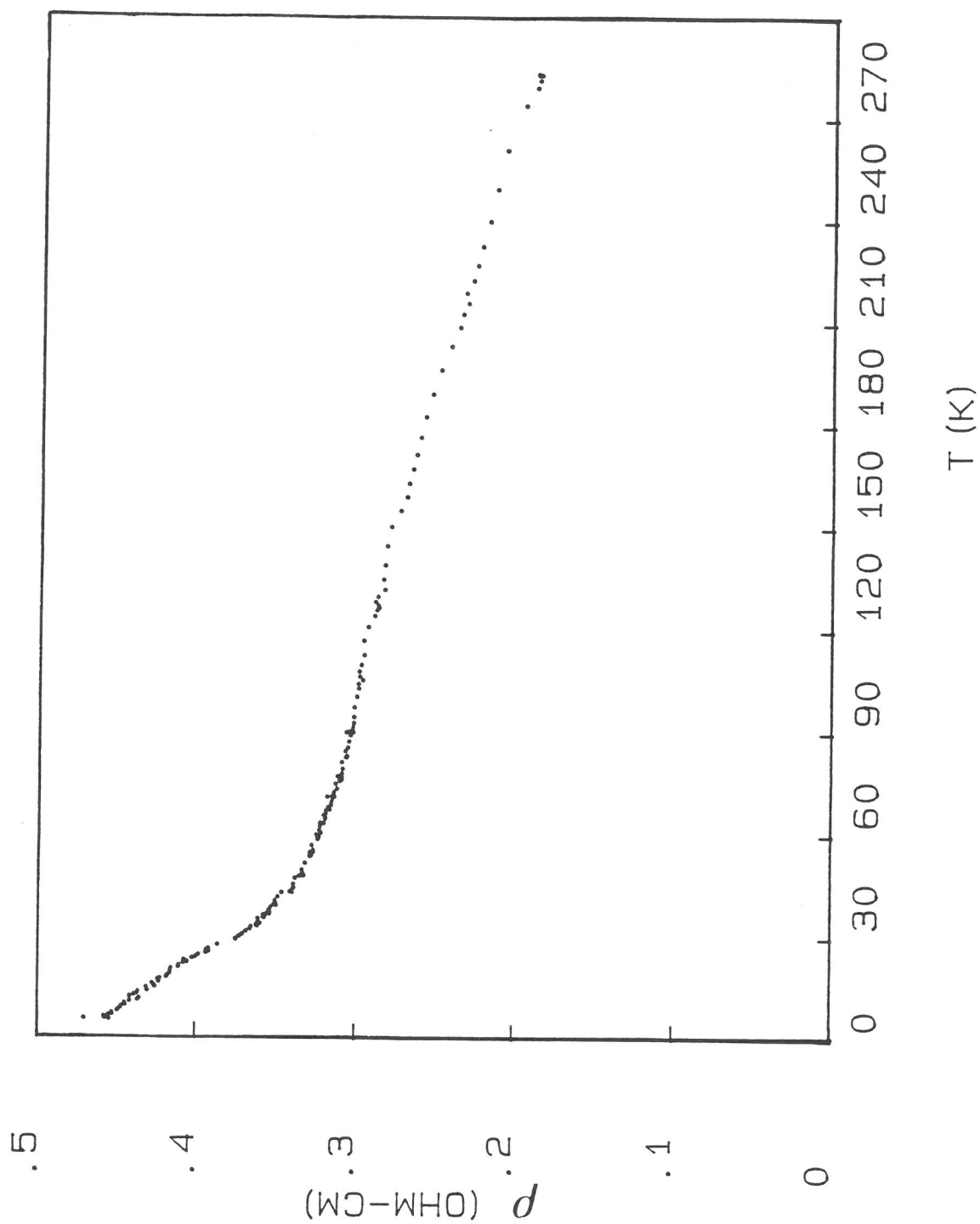
Données cristallographiques relatives à la phase  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  après divers traitements

Traitement	Type structural	$\delta$ $\pm 0,01$	a (Å) $\pm 0,005$	b (Å) $\pm 0,005$	a-b (Å) $\pm 0,01$	c (Å) $\pm 0,005$	c/a $\pm 0,005$	V/Z (Å <sup>3</sup> ) $\pm 0,05$
AIR 1000°C/48h	T'	-0,03	5,635	-	-	12,445	2,208	98,90
P <sub>O2</sub> 920°C/40 MPa	T/O	+ 0,03	5,341	5,398	0,057	13,075	2,435	94,24
Polarisation anodique 600 mV/48h	T/O	+ 0,08	5,330	5,403	0,072	13,109	2,442	94,39

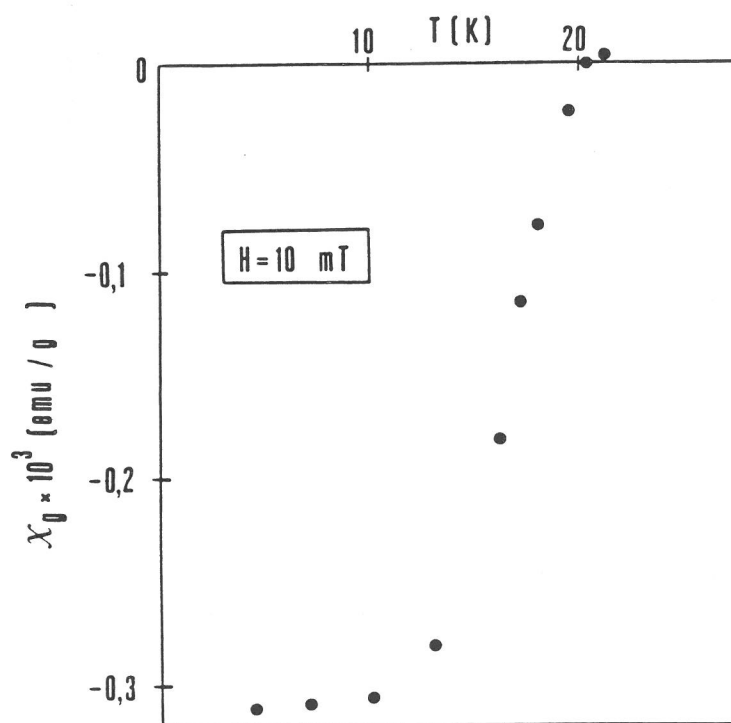
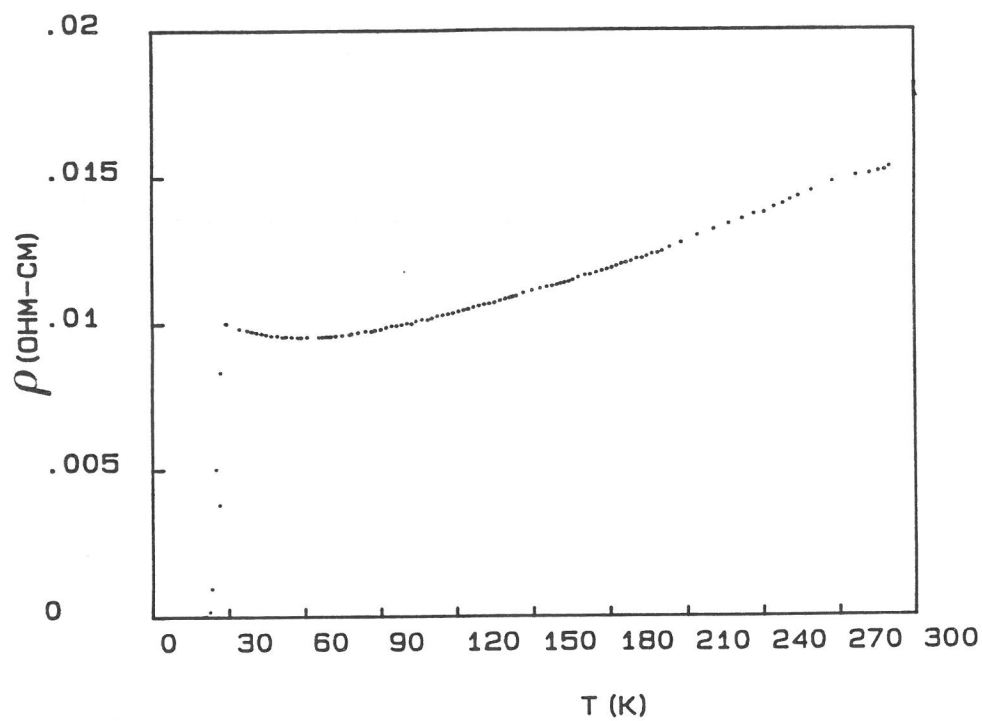
TABLEAU II.25

Données cristallographiques relatives à la phase  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  après divers traitements

Traitement	Type structural	$\delta$ $\pm 0,01$	a (Å) $\pm 0,005$	b (Å) $\pm 0,005$	a-b (Å) $\pm 0,01$	c (Å) $\pm 0,005$	c/a $\pm 0,005$	V/Z (Å <sup>3</sup> ) $\pm 0,05$
AIR 1000°C/48h	T'	- 0,02	5,632	-	-	12,420	2,205	98,51
P <sub>O2</sub> 930°C/40 MPa	T/O	+ 0,02	5,342	5,390	0,050	13,065	2,434	94,04
Polarisation anodique 600 mV/48h	T/O	+ 0,08	5,335	5,395	0,060	13,093	2,440	94,21

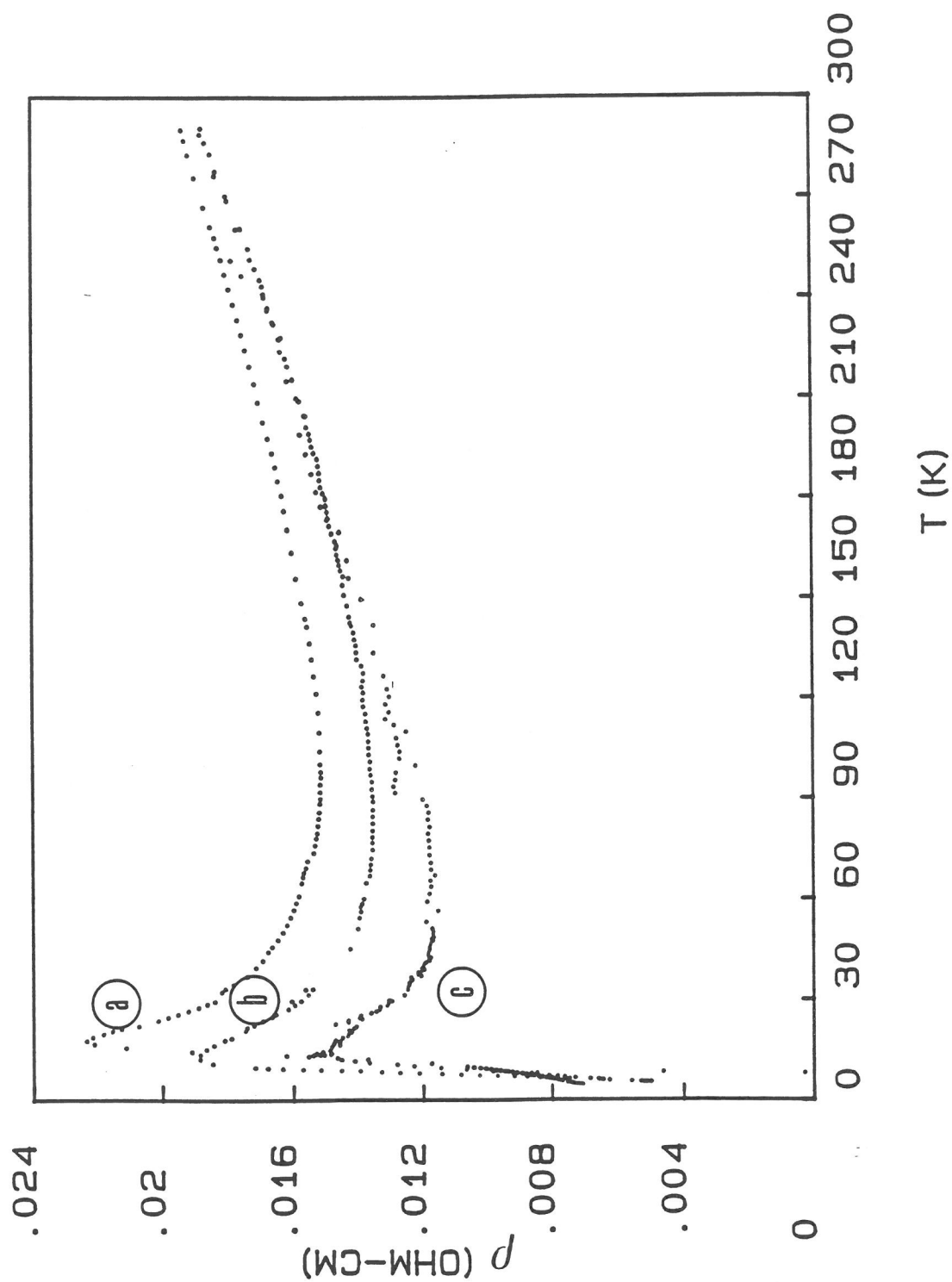


**Fig. II.48 :**  
 Evolution thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1.40}\text{Nd}_{0.60}\text{CuO}_{4.03}$  après traitement sous pression d'oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 40 \text{ MPa}$ ,  $T = 920^\circ\text{C}$ ).



**Fig. II.49 :**

Evolution thermique de la résistivité électrique (a) et de la susceptibilité magnétique sous un champ de 10 mT (b) de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,08}$  après polarisation anodique (600 mV, 48h).



**Fig. II.50 :**  
Evolution de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1.30}\text{Nd}_{0.70}\text{CuO}_{4.08}$  après polarisation anodique à 600 mV pendant 48h (a), 64h (b) et 120h (c).

L'ensemble des résultats physico-chimiques obtenus pour la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O après oxydation électrochimique conduit, en fonction de l'accroissement de la teneur en néodyme et à taux de trous constants ( $\delta \approx 0,08$ ) à plusieurs conclusions :

- la température critique diminue ( $T_c \approx 45$  K pour  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,09}$  et  $T_c = 20$  K pour  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,08}$ ),
- la valeur de la susceptibilité diamagnétique liée au volume supraconducteur décroît ( $\chi_g$  est 10 fois plus faible en valeur absolue pour  $x = 0,60$  que pour  $x = 0,30$ ),
- la composition limite à partir de laquelle le comportement supraconducteur disparaît est voisine de  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_{4,08}$ .

Comme cela a été supposé précédemment, ces observations pourraient s'expliquer par la présence de néodyme dans des sites de coordinence 8, qui entraînerait la formation d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinence inférieure à 6. Ces défauts dans les plans  $\text{CuO}_2$ , dont le nombre augmenterait avec le taux de néodyme serait alors à l'origine de la disparition progressive de la supraconductivité dans les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure T/O. Afin de vérifier cette hypothèse, des études de diffraction neutronique et d'EXAFS au seuil du néodyme sont en cours, dans le but de déterminer plus précisément l'environnement des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ .

#### ***VI.4. Etude préliminaire de la réversibilité de l'insertion d'espèces oxygénées au sein des phases $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ : application à la phase $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,08}$***

Après avoir mis en évidence l'insertion électrochimique d'espèces oxygénées au sein des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x \leq 0,70$ ,  $\delta \approx 0,08$ ), l'étude de la réversibilité d'un tel traitement apparaissait importante. Ainsi, l'étude de la désinsertion des espèces a-t-elle été réalisée par voie électrochimique sous diverses polarisations cathodiques. Le choix du potentiel de réduction  $E_{\text{red}}$  est lié à celui du potentiel de repos  $E_{i=0}$  obtenu pour les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique. Pour  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,08}$ , le potentiel de repos étant égal à 300 mV, les potentiels de réduction ont donc été choisis inférieurs à cette valeur. Les durées de traitement de réduction ont été déterminées à partir du moment où le potentiel de repos, mesuré après polarisation, était constant en fonction du temps, caractérisant un état de pseudo-équilibre.



L'ensemble des résultats, reportés à la figure II.51, conduit, en fonction du traitement de réduction aux observations suivantes :

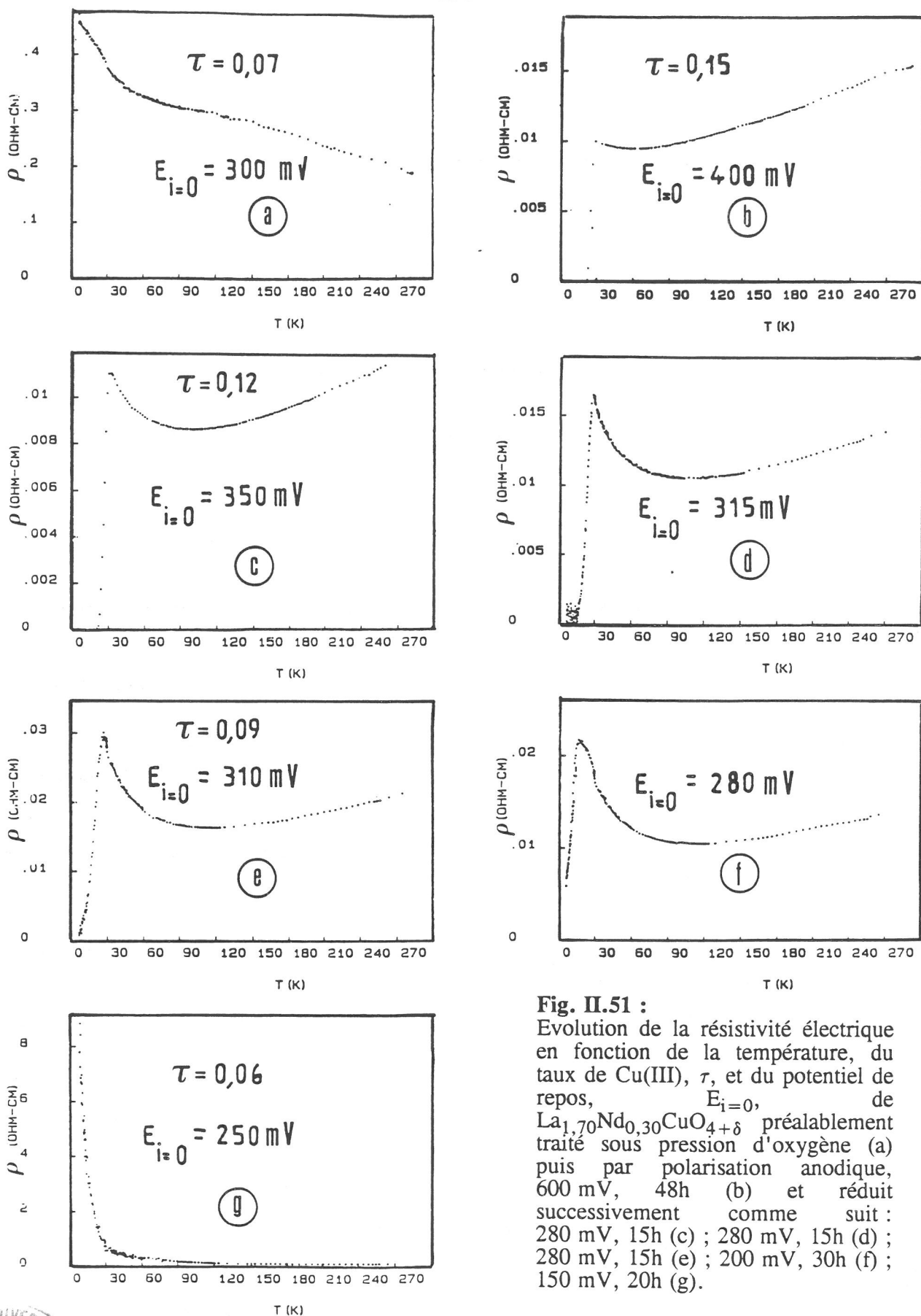
- une diminution du potentiel de repos  $E_{I=0}$ ,
- une diminution du taux de Cu(III),
- une forte augmentation de la résistivité électrique et la disparition du phénomène de supraconductivité à basse température.

De plus, l'analyse radiocristallographique ne révèle aucun changement structural après traitement réducteur. Par conséquent, il apparaît que, sous polarisation cathodique contrôlée, le composé étudié  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,08}$  se réduit par désinsertion d'espèces oxygénées préalablement insérées, comme cela a déjà été montré pour  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  [51] pour revenir "*in fine*" au composé de départ  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,03}$ , dont le comportement électrique est de type semi-conducteur.

## VI.5 Conclusion

Cette étude a permis de montrer que le processus d'oxydation électrochimique des phases T' du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$  apparaît comme complexe et il n'a pas été possible, dans les conditions de polarisation utilisées ( $E_{ox} = 600$  mV), d'observer le changement notable des propriétés physico-chimiques des composés étudiés après traitement. En revanche, l'oxydation des phases T/O du système concerné a entraîné une augmentation significative du taux d'oxygène interstitiel ( $\delta \approx 0,08$ ) et l'apparition d'un comportement supraconducteur à basse température ( $T_c < 40$  K). Une diminution progressive de la température critique a été observée lorsque le taux de néodyme augmente. Pour expliquer ce phénomène, une hypothèse a été proposée : des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinence inférieure à 6, au voisinage du néodyme, pourraient exister, induisant des défauts dans les plans  $\text{CuO}_2$ , dont le nombre augmenterait avec  $x$ .

Pour les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0,60$  et  $x = 0,70$ ), il a été montré que les techniques d'oxydation sous l'effet de la pression d'oxygène et par voie électrochimique sont complémentaires : la première conduit, en effet, à la transformation structurale  $T' \rightarrow T/O$  et la seconde permet d'obtenir des composés de structure T/O fortement sur-oxygénés ( $\delta \approx 0,08$ ), ce qui leur confère des propriétés supraconductrices. La réduction d'un matériau ayant subi un tel traitement a mis en évidence le caractère réversible, sur le plan des propriétés physico-chimiques, de l'insertion d'espèces oxygénées au sein du réseau hôte.



**Fig. II.51 :**

Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température, du taux de Cu(III),  $\tau$ , et du potentiel de repos,  $E_{i=0}$ , de  $\text{La}_{1.70}\text{Nd}_{0.30}\text{CuO}_{4+\delta}$  préalablement traité sous pression d'oxygène (a) puis par polarisation anodique, 600 mV, 48h (b) et réduit successivement comme suit : 280 mV, 15h (c) ; 280 mV, 15h (d) ; 280 mV, 15h (e) ; 200 mV, 30h (f) ; 150 mV, 20h (g).

***BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE***

- [1] K.K. Singh, P. Ganguly et C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **17**, p. 493 (1982).
- [2] J.B. Goodenough et A. Manthiram, *J. Solid State Chem.*, **88**, p. 115 (1990).
- [3] J.F. Bringley, S.S. Trail et B.A. Scott, *J. Solid State Chem.*, **86**, p. 310 (1990).
- [4] J.F. Bringley, S.S. Trail et B.A. Scott, *J. Solid State Chem.*, **88**, p. 590 (1990).
- [5] A. Manthiram et J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **92**, p. 231 (1991).
- [6] M.A. Subramanian, J. Gopalkrishnan et W.A. Sleight, *J. Solid State Chem.*, **84**, p. 413 (1990).
- [7] J.M. Tarascon, L.H. Greene, W.R. Mc Kinnon, G.W. Hull, *Solid State Comm.*, **63**, p. 499 (1987).
- [8] J.F. Bringley, S.S. Trail et B.A. Scott, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.*, **28**, p. 1245 (1991).
- [9] B. Chevalier, A. Tressaud, P. Carracino, C. Robin et J. Etourneau, *Physica C*, **175**, p. 435 (1991).
- [10] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, n° 7, p. 1714 (1987).
- [11] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, n° 7, p. 1718 (1987).
- [12] G. Demazeau, Thèse d'Etat de l'Université de Bordeaux I, n° 419 (1973).
- [13] D.B. Wiles et R.A. Young, *J. Appl. Cryst.*, **14**, p. 149 (1981).
- [14] P. Dordor, E. Marquestant, C. Sadulcci et P. Hagenmuller, *Rev. Phys. Appl.*, **20**, p. 795 (1985).
- [15] J.M. Dance, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 1022 (1973).

- [16] M. Dupeyron, Diplôme d'Etudes Supérieures de Sciences Physiques, Université de Bordeaux I (1988).
- [17] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagemuller, *Rev. Chim. Miner.*, **22**, p. 1 (1985).
- [18] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, p. 751 (1976).
- [19] C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Maresio, B. Morosin et J.E. Schirber, *Physica C*, **170**, p. 87 (1990).
- [20] J.T. Markert, C.L. Seaman, H. Zhou et M.B. Maple, *Solid State Comm.*, **66**, p. 387 (1988).
- [21] R.J. Cava, R.B. Van Dover, B. Batlogg et E.A. Reitman, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, p. 408 (1987).
- [22] J.G. Berdnos et K.A. Müller, *Z. Phys. B*, **64**, p. 189 (1986).
- [23] J. Beille, R. Cabanel, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, P. Lejay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J.L. Tholence et R. Tournier, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **304**(18), série II, P. 1097 (1987).
- [24] G. Demazeau, F. Tresse, Th. Plante, B. Chevalier, J. Etourneau, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, P. Lejay, A. Sulpice et R. Tournier, *Physica C*, **153**, p. 824 (1988).
- [25] A. Wattiaux, J.C. Park, J.C. Grenier et M. Pouchard, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **310**, série II, p. 1047 (1990).
- [26] J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lageyte, J.C. Park, E. Marquestant, J. Etourneau et M. Pouchard, *Physica C*, **173**, p. 139 (1991).
- [27] B. Chevalier, A. Tressaud, B. Lepine, K. Amine, J.M. Dance, L. Lozano, E. Hickey et J. Etourneau, *Physica C*, **167**, p. 97 (1990).
- [28] A. Tressaud, C. Robin, B. Chevalier et B. Lépine, *J. Less. Common. Met.*, **164-165**, p. 832 (1990).
- [29] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Nature*, **337**, p. 345 (1989).
- [30] C.L. Seaman, N.Y. Ayoub, T. Bjornhohn, E.A. Early, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.T. Markert, J.J. Neumeier, P.K. Tsai et M.B. Maple, *Physica C*, **159**, p. 391 (1989).

- [31] E. Wang, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull et W.R. Mc Kinnon, *Phys. Rev. B*, **41**, N° 10, p. 6582 (1990).
- [32] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi et K. Kato, *Physica C*, **158**, p. 449 (1989).
- [33] S.W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson et R.B. Schwarz, *Physica C*, **159**, p. 407 (1989).
- [34] K.K. Singh, Thèse de l'Université de Bangalore, 560 012 (1982).
- [35] A. Manthiram et J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **87**, p. 402 (1990).
- [36] F. Arrouy, M. Pouchard, A. Wattiaux, C. Cros et J.C. Grenier, Communication privée.
- [37] A. Yamamoto, T. Fujita, N. Kimizuka, E. Takayama, S. Horiuchi, *J. Solid State Chem.*, **42**, p. 322 (1982).
- [38] H. Okada, M. Takano, Y. Takeda, *Physica C*, **166**, p. 111 (1990).
- [39] P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, D. Chateigner, J. Chenavas, Th. Fournier, J.L. Hodeau, M. Maresio, M. Perroux, G. Thomas et A. Varela, *Physica C*, **185-189**, p. 539 (1991).
- [40] F. Tresse, thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 527 (1990).
- [41] K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh, K. Tsuda, M. Tanaka, Kokusho, H. Asano, F. Izumi, M. Oda, Y. Hidaka, M. Suzuki et T. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, p. 1132 (1988).
- [42] P. Ganguly et C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **8**, p. 405 (1973).
- [43] T. Kenjo et S. Yajma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, p. 1329 (1973).
- [44] S.W. Cheong, J.D. Thompson, Z. Fisk, *Physica C*, **158**, p. 109 (1989).
- [45] N.F. Mott et E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2ème Edition, Clarendon Press (Oxford-1972).
- [46] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, 2ème Edition, Taylor et Francis (Londres-1990).

- [47] S. Tajima, H. Ishii, T. Nakahashi, S. Uchida, M. Seki, S. Suga, Y. Hidaka, M. Suzuki, T. Murakami, K. Oka et H. Onoki, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**, p. 475 (1989).
- [48] B.K. Agrawal, S. Agrawal, P.S. Yadav et S. Kumar, *Phys. Rev. B*, **43**, N° 1, p. 1166 (1991).
- [49] M.F. Hundley, J.D. Thompson, S.W. Cheong, Z. Fisk et S.B. Oseroff; *Physica C*, **158**, p. 102 (1989).
- [50] J. Reyder, P.A. Midgley, R. Exley, R.J. Beynon, D.L. Yates, L. Afalfiz et J.A. Wilson, *Physica C*, **173**, p. 9 (1991).
- [51] N. Lagueyte, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 699 (1992).
- [52] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Shirber, E.L. Venturi et D.S. Ginley, *Phys. Rev. B*, **38**(16), p. 11337 (1988).
- [53] Y. Takeda, K. Yoshikawa, O. Yamamoto et M. Takano, *J. Solid State Chem.*, **92**, p. 241 (1991).
- [54] A. Tressaud, B. Chevalier, C. Robin, E. Hickey et J. Etourneau, *Physica C*, **185-189**, p. 583 (1992).
- [55] S. Darracq, A. Largeveau, G. Demazeau, B.A. Scott et J.F. Bringley, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.*, sous presse.
- [56] A. Wattiaux, L. Fournès, A. Demourgues, N. Bernaben, J.C. Grenier et M. Pouchard, *Solid State Comm.*, **77**(7), p. 489 (1991).
- [57] P. Bezdzicka, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Solid State Comm.*, en cours.
- [58] A. Demourgues, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, J.L. Soubeyroux, J.M. Dance et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, en cours.
- [59] N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.C. Park, J.C. Grenier, L. Fournès et M. Pouchard, *J. Phys. III*, **I**, p. 1755 (1991).
- [60] B.V. Tilak, C.G. Rader et S.K. Rangarajan, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, p. 1879 (1977).
- [61] R. Boggio, A. Carugati et S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, p. 500 (1987).
- [62] J. O'M. Bockris et T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, p. 290 (1984).

- [63] V. Levich, *Physico-Chemical hydrodynamics*, (Prentice Hall - 1962).
- [64] W.J. Albery et M.L. Hitchman, *Ringdisc électrodes*, Clarendon Press (Oxford - 1971).
- [65] A. Wattiaux, *Thèse d'Etat ès Sciences de l'Université de Bordeaux I*, n° 831 (1985).
- [66] A. Sevcick, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **13**, p. 349 (1948).
- [67] S.K. Srivastava, B. Roas et K. Jüttner, *Electrochemica Acta*, **35**(8), p. 1219 (1990).
- [68] J. Besson et J. Guillon, *Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique*, Ed. Masson, (Paris - 1973).
- [69] F.R. Van Buren, G.H.J. Broers, A.J. Bouman et C. Boesveld, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, p. 353 (1978).
- [70] T. Kudo, H. Obayashi et T. Gejo, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, p. 159 (1975).
- [71] J. Hejmanek, *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, n° 137 (1982).
- [72] H. Gerischer, *Semiconductor Electrochemistry in Physical Chemistry and Advanced Treatise*, édité par H. Eyring, D. Henderson et W. Jost, Acad. Press, Vol. IX A (New-York - 1970).
- [73] F. Arrouy, A. Wattiaux, C. Cros, G. Demazeau, J.C. Grenier, M. Pouchard et J. Etourneau, *Physica C*, **175**, p. 342 (1991).
- [74] Pourbaix, N. de Zoubov et E. Delmon, *C.I.T.C.E.*, **7**, p. 193 (1955).
- [75] S.M. Withem, Y. Tamisawa, C.Y. Liu et N. Hackerman, *Corrosion Science*, **22**(8), p. 791 (1982).
- [76] U. Barsch et F. Beck, *Electrochemica Acta*, **35**(4), p. 759 (1990).
- [77] J.C. Park, *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, n° 535 (1990).
- [78] J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **24**, p. 817 (1956).
- [79] A.G.C. Kobussen, *J. Electroanal. Chem.*, **126**, p. 189 (1981).
- [80] Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Tsukui et E. Sato, *Denki Kagaku*, **49**, p. 589 (1981).

- [81] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Nouveau Journal de Chimie*, **10**(4-5), p. 247 (1986).
- [82] T. Othani, K. Kobatake et T. Takehana, *Physica C*, **179**, p. 376 (1991).
- [83] M.F. Crommie, A.Y. Liu, M.L. Cohen et A. Zetti, *Phys. Rev. B*, **41**, p. 2526 (1990).
- [84] J.B. Goodenough, J.S. Zhou et K. Allan, *J. Matter Chem.*, **1**(5), p. 715 (1991).
- [85] R.N. Shelton, R.W. Mc Callum et H. Adrian, *Phys. Lett. A*, **56A**, p. 213 (1976).
- [86] M. Sergent, R. Chevrel, C. Rossel et O. Fisher, *J. Less. Common. Metals*, **58**, p. 179 (1978).



## ***CONCLUSIONS GENERALES***

Dans la première partie de ce travail, des études de diffraction des rayons X *in situ*, en cellule à enclumes de diamant, ont permis de montrer qu'aucune transition structurale n'apparaît sous l'effet de la pression, tant pour  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  de structure T/O que pour  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  de structure T'. Or, la pression favorisant un accroissement de la coordinence, on aurait pu s'attendre, dans ces conditions, au passage de la structure T' ( $\text{Nd}^{3+}$  [8],  $\text{Cu}^{2+}$  [4]) à la structure T/O ( $\text{La}^{3+}$  [9],  $\text{Cu}^{2+}$  [6]). C'est pourquoi un cycle de pression a été appliqué au composé  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  de structure T', correspondant à la composition limite en néodyme au-dessous de laquelle la solution solide de type T/O est observée. Une transition structurale réversible  $\text{T}' \rightarrow \text{T}$  (ou pseudo T, dans la mesure où la résolution de l'appareillage ne permet pas de déceler de distorsion orthorhombique) a été mise en évidence à environ 10 GPa. Un large phénomène d'hystérésis a été observé à pression décroissante, conduisant en fin de cycle à la phase T' de départ.

Dans la deuxième partie, l'étude de l'influence de la méthode de préparation sur la nature des phases du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  a révélé le rôle important de l'écart à la stoechiométrie en oxygène sur la limite du domaine d'existence de la solution solide de type T/O. C'est pourquoi une étude sous pression d'oxygène a été entreprise dans le but d'élargir ce domaine vers de plus fortes teneurs en néodyme. Après un tel traitement, une transformation structurale  $\text{T}' \rightarrow \text{T/O}$  a effectivement été observée et le domaine d'existence de la solution solide T/O a pu être ainsi étendu jusqu'à une composition voisine de  $x = 0,80$ .

Une étude sous diverses pressions d'oxygène sur l'ensemble des phases de type T/O du système étudié ( $x \leq 0,50$ ) a mis en évidence une augmentation du taux d'oxygène interstitiel ( $\delta \approx 0,04$ ) et une amélioration des propriétés électriques qui présentent une diminution brutale de la résistivité à basse température, préfigurant l'apparition d'un comportement supraconducteur. De plus, aucune décomposition spinodale aux environs de 250 K, signalée pour  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,03}$ , n'a pu être décelée dans le cas des phases contenant du néodyme traitées sous pression d'oxygène.

Dans la mesure où le taux d'oxygène excédentaire requis pour induire un comportement supraconducteur dans ces phases semblait plus élevé que dans le cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , une autre technique d'oxydation a été utilisée : l'oxydation par voie électrochimique. L'étude du comportement électrochimique des phases de type T/O du

système concerné a révélé l'existence d'un plateau d'oxydation  $O_I$  caractéristique d'un phénomène de diffusion lié à l'oxydation du matériau. Il a été montré en particulier que ce palier ne correspondait pas à la diffusion d'espèces  $OH^-$  au sein de la couche d'électrolyte (électrolyte  $\rightarrow$  interface), mais plutôt à celle d'une espèce électroactive au sein du matériau constituant l'électrode (interface  $\rightarrow$  électrode). D'après des études voltampérométriques, le coefficient de diffusion de cette espèce a été évaluée comme étant de l'ordre de  $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , ce qui ne semble pas correspondre, d'après les travaux antérieurs, à celui des espèces  $OH^-$  ou  $O^{2-}$ .

Dans le but d'obtenir des composés "sur-oxygénés" de manière reproductible et massive, une étude en fonction de la densité d'électrode, du temps et du potentiel de polarisation anodique a été réalisée. Il en a été déduit un protocole d'oxydation par voie électrochimique. Sur la base d'un mécanisme réactionnel correspondant au dégagement de l'oxygène et à partir de la détermination des paramètres électrocinétiques un mécanisme d'oxydation a été proposé.

Après avoir mis en évidence la possibilité d'oxyder par voie électrochimique les composés de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O ( $x \leq 0,50$ ), ces derniers ont été traités sous polarisation anodique contrôlée. Après ce traitement une augmentation du taux d'oxygène interstitiel ( $\delta \approx 0,08$ ) et l'apparition d'un comportement supraconducteur de type p, à basse température, ont été observés ( $T_c < 40 \text{ K}$ ). Une diminution progressive de la température critique en fonction du taux de néodyme a été décelée. Afin d'expliquer cette évolution, il a été supposé, d'après les résultats de microscopie électronique obtenus sur la phase  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,00}$ , l'existence d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans des sites de coordinence 8. Ceci entraînerait la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans des sites de coordinence inférieure à 6 conduisant à des défauts dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

Après transformation des phases avec  $0,60 \leq x \leq 0,80$  de structure T' en structure T/O sous l'effet conjoint de la pression d'oxygène et de la température, un traitement sous polarisation anodique contrôlée a conduit à des matériaux pour lesquels un comportement supraconducteur a été observé à basse température dans le cas de la composition  $x = 0,60$  ( $T_c \approx 20 \text{ K}$ ). En outre, une étude préliminaire de la réduction de la phase oxydée  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,08}$  a révélé le caractère réversible, sur le plan des propriétés physico-chimiques, de l'insertion d'espèces oxygénées au sein du réseau hôte.

Après avoir mis en évidence l'oxydation par voie électrochimique des phases T/O du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , avec pour conséquence l'apparition d'un comportement supraconducteur de type p, il serait intéressant d'étudier la réduction par la

même méthode des phases T', pour essayer d'initier un comportement supraconducteur de type n. Si une telle réduction est possible, peut-on induire dans le cas de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  à la fois une supraconductivité de type p ( $\delta > 0$ , structure T/O) et une supraconductivité de type n ( $\delta < 0$ , structure T') en changeant uniquement le taux d'oxygène au sein du matériau ?

## LEGENDES DES FIGURES

### PREMIERE PARTIE

- Fig. I.1. : Diagramme d'état d'un corps pur ( $v_l > v_s$ ) montrant les surfaces caractéristiques des trois états, et ses projections sur les plans de coordonnées (P-T, P-V et V-T).
- Fig. I.2. : Diagramme d'état de  $H_2O$ .
- Fig. I.3 : Evolution du rapport  $V/V_0$  en fonction de  $P/B_0$  pour quelques équations d'état proposées. Selon réf. [3].
- Fig. I.4 : Diagramme montrant la filiation structurale sous l'effet de la pression dans les structures  $ABO_4$ . Les nombres entre parenthèses correspondent à la coordinence des ions A et B respectivement. Les flèches horizontales symbolisent l'influence de la pression. Selon réf. [5].
- Fig. I.5. : Schéma d'une cellule à enclumes de diamant : (a) vue rapprochée des enclumes, (b) cellule. Le système permettant d'engendrer la force appliquée n'est pas représenté.
- Fig. I.6. : Comparaison des techniques de spectrométrie par dispersion angulaire (ADXRD) et par dispersion d'énergie (EDXRD).
- Fig. I.7. : Schéma général de l'équipement de diffraction des rayons x *in situ* appliqué à l'étude des matériaux sous pression.
- Fig. I.8. : Schéma de la cellule à enclumes de diamant.
- Fig. I.9. : Schéma de la fente conique.
- Fig. 1.10. : Procédure d'identification et d'affinement des structures cristallines à partir de leur spectre de poudre.
- Fig. I.11a : Structure de type T ( $K_2NiF_4$ ).
- Fig. I.11b : Structure de type T'.
- Fig. I.11c : Structure de type T\* (selon ref. [43]).

- Fig. I.12 : Diffractogramme des rayons X de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  à  $P = 1 \text{ atm.}$  (a) et  $21,6 \text{ GPa}$  (b). Les raies marquées d'un astérisque proviennent du bruit de fond de l'appareil.
- Fig. I.13a : Evolution des paramètres cristallins  $a$  et  $c$  de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  en fonction de la pression.
- Fig. I.13b : Evolution du rapport  $c/a$  et du volume par unité formulaire en fonction de la pression pour  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ .
- Fig. I.14. : Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  à  $P = 35 \text{ GPa}$ . Les raies marquées d'un astérisque proviennent du bruit de fond de l'appareil.
- Fig. I.15a : Diffractogrammes des rayons X de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  à diverses pressions :  $9,1 \text{ GPa}$  (a),  $12,8 \text{ GPa}$  (b).
- Fig. I.15b : Diffractogrammes des rayons X de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  à  $42 \text{ GPa}$  (c) et à pression atmosphérique en fin de cycle (d).
- Fig. I.16 : Evolution en fonction de la pression des paramètres cristallins, du rapport  $c/a$  et du volume par unité formulaire pour  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ . Les points noirs représentent les résultats obtenus à pression croissante et les petits cercles blancs ceux observés à pression décroissante.

## DEUXIEME PARTIE

- Fig. II.1. : Cliché de microscopie électronique à balayage de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  après synthèse par co-précipitation des hydroxy-carbonates.
- Fig. II.2 : Schéma d'élaboration des produits par coprécipitation.
- Fig. II.3 : Schéma de la cellule réactionnelle au sein de l'appareillage de type "belt".
- Fig. II.4 : Schéma de l'électrode de travail.
- Fig. II.5. : Représentation schématique du basculement des octaèdres  $\text{CuO}_6$  au sein de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .
- Fig. II.6 : Localisation de l'oxygène interstitiel au sein de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .
- Fig. II.7 : Structure idéalisée de type  $T'$ .

- Fig. II.8 : Diagramme de phase partiel du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  après synthèse à l'air :  
a) à partir des hydroxy-carbonates co-précipités,  
b) à partir des oxydes traités à  $1050^\circ\text{C}$ .
- Fig. II.9 : Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$  de structure type T'.
- Fig. II.10a : Evolution des paramètres cristallins a, b et c en fonction de la fraction molaire de néodyme x dans  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ .
- Fig. II.10b : Evolution du rapport  $c/a_{\text{T/O}}$  ou  $c/a_{\text{T}}\sqrt{2}$  et du volume  $v = V/Z$  en fonction de la fraction molaire de néodyme x dans  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ .
- Fig. II.11 : Affinement par la méthode des profils de Rietveld des spectres de diffraction des rayons x sur poudre des phases  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_4$ .
- Fig. II.12 : Clichés de microscopie électronique Haute résolution d'un cristal de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ .  
Axes de zone : [210], [010] et [011].
- Fig. II.13 : Représentation du réseau réciproque dans le plan ( $b^*, c^*$ ) d'un cristal de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ .
- Fig. II.14 : Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de structure type T/O.
- Fig. II.15 : Evolution en fonction de la température des paramètres cristallins a, b et c.  
Losanges pleins : température croissante  
Losanges vides : température décroissante.
- Fig. II.16 : Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ .
- Fig. II.17 : Evolution thermique du logarithme de la conductivité électrique des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure type T/O de composition  $x = 0,10 ; 0,30 ; 0,50$ .
- Fig. II.18 : Evolution thermique du logarithme de la conductivité électrique des phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de structure type T' de composition  $x = 0,80 ; 1,20 ; 2,00$ .

- Fig. II.19 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique mesurée sous un champ de 1,8 T de  
 a)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$   
 b)  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ .
- Fig. II.20 : Rapport d'intensité  $I_{220}(\text{T/O})/I_{200}(\text{T}')$  (cercles pleins) et  $I_{200}(\text{T}')/I_{220}(\text{T/O})$  (losanges vides) en fonction de la proportion de phase de type T/O et T' respectivement.
- Fig. II.21 : Conditions d'utilisation en pression d'oxygène et en température des enceintes réactionnelles
- Fig. II.22 : Diffractogrammes des rayons X de  $\text{La}_{1,20}\text{Nd}_{0,80}\text{CuO}_{4+\delta}$   
 (a) après synthèse à l'air :  $T = 1000 + C$ ,  $t = 48\text{h}$   
 (b) après traitement sous pression d'oxygène :  $P_{\text{O}_2} = 40\text{ MPa}$ ,  $T = 940^\circ\text{C}$ ,  $t = 15\text{h}$  (Les raies achurée correspondent à un résidu de phase T').
- Fig. II.23 : Domaine d'existence des phases T/O et T' au sein du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{Nd}_2\text{CuO}_4$  après traitement sous pression d'oxygène à 40 MPa à diverses températures
- Fig. II.24a : Evolution des paramètres cristallins a, b et c en fonction du taux de néodyme x.  
 Losanges : traitement à l'air  
 Cercles : traitement sous pression d'oxygène (120 MPa,  $800^\circ\text{C}$ ).
- Fig. II.24b : Evolution du rapport c/a et du volume de maille par groupement formulaire V/Z en fonction du taux de néodyme x.  
 Cercles : traitement sous pression d'oxygène (120 MPa,  $800^\circ\text{C}$ )  
 Losanges : traitement à l'air.
- Fig. II.25 : Evolution thermique de la résistivité électrique de quelques phases type T/O traitées sous une pression d'oxygène de 120 MPa à  $800^\circ\text{C}$ .  
 a)  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,03}$   
 b)  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_{4,03}$   
 c)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,04}$   
 d)  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,04}$   
 e)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,05}$
- Fig. II.26 : Evolution thermique de la résistivité en fonction de la vitesse de refroidissement du composé.  
 a)  $\text{La}_2\text{CuO}_{4,02}$  (selon réf. [51]),  
 b)  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,03}$   
 c)  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,04}$



- Fig. II.27 : Evolution thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après divers traitements sous pression d'oxygène.  
a) 120 MPa, 800°C  
b) 180 MPa, 800°C  
c) 1,6 GPa, 800°C.
- Fig. II.28 : Courbe voltampérométrique (I,E) obtenue sur une électrode de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  (densité 77 %).
- Fig. II.29 : Evolution des courbes de voltampérométrie cyclique (I,E) en fonction de la densité des électrodes de type  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$
- Fig. II.30 : Courbes voltampérométriques ( $250 \leq E \leq 300$  mV) d'une électrode de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  ( $C \approx 60$  %) pour diverses vitesses de balayage.
- Fig. II.31 : Evolution de  $I_c$  en fonction de la vitesse de balayage de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  pour diverses compacités.
- Fig. II.32 : Courbes voltampérométriques ( $300 \leq E \leq 800$  mV) d'une électrode de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  ( $C \approx 60$  %) pour diverses vitesses de balayage.
- Fig. II.33 : Evolution de  $I_d$  en fonction de  $v^{1/2}$  de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  pour diverses compacités.
- Fig. II.34 : Evolution thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique pendant 24 heures à divers potentiels : a. 500 mV, b. 600 mV, c. 800 mV.
- Fig. II.35 : Evolution du potentiel de repos  $E_{I=0}$  de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique contrôlée à 600 mV :  
a) en fonction du temps de polarisation,  
b) en fonction de l'écart de la stoechiométrie en oxygène  $\delta$ .
- Fig. II.36 : Evolution thermique de la résistivité électrique d'une céramique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  ( $C = 70$  %) fixée sur E.D.T. oxydée à 600 mV pendant 15 heures : a) face en contact avec l'électrolyte, b) "contact arrière" et 48 heures : c) face en contact avec l'électrolyte, d) "contact arrière".
- Fig. II.37 : Schématisation de l'électrode de travail dite "fixe"  
1. Fil électrique  
2. Tube de verre  
3. Contact (laque d'argent)  
4. Enrobage (colle)  
5. Pastille  $\phi$  8 mm.

- Fig. II.38 : Evolution thermique de la résistivité de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique à 600 mV à l'aide d'une électrode "fixe" pendant 15 heures (a) et 64 heures (b).
- Fig. II.39 : Comportement de Tafel ( $\log I = f(E)$ ) d'une céramique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de 70 % de compacité avant le palier de diffusion,  $\text{O}_I$ , à diverses vitesses de balayage.
- Fig. II.40 : Comportement de Tafel ( $\log (I-I_d) = f(E)$ ) d'une céramique de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de 70 % de compacité avant le dégagement de l'oxygène,  $\text{O}_{II}$ , à diverses vitesses de balayage.
- Fig. II.41 : Courbes voltampérométriques de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (a) et  $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{1,20}\text{CuO}_4$  (b) de structure T'
- Fig. II.42 : Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$  après polarisation anodique (600mV, 15h) .
- Fig. II.43a : Evolution des paramètres cristallins a, b et c en fonction du taux de néodyme x.  
Cercles : traitement à l'air,  
Triangles : polarisation anodique (600 mV, 15h).
- Fig. II.43b : Evolution du volume de maille par groupement formulaire V/Z et du rapport c/a en fonction du taux de néodyme x.  
Cercles : traitement à l'air,  
Triangles : Polarisation anodique (600 mV, 15h).
- Fig. II.44 : Evolution thermique de la résistivité électrique pour quelques compositions de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O après polarisation anodique (600 mV, 15h) :  
a)  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,08}$   
b)  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_{4,09}$   
c)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$   
d)  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,07}$   
e)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,07}$
- Fig. II.45 : Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique pour quelques composition de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O après polarisation anodique (600 mV, 15h) :  
a)  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,08}$   
b)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$   
c)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,07}$

- Fig. II.46 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique sous un champ de 10 mT de quelques composés de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T/O après polarisation anodique.
- a)  $\text{La}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{CuO}_{4,08}$
  - b)  $\text{La}_{1,80}\text{Nd}_{0,20}\text{CuO}_{4,09}$
  - c)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$
  - d)  $\text{La}_{1,60}\text{Nd}_{0,40}\text{CuO}_{4,07}$
  - e)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,07}$
- Fig. II.47 : Evolution du moment magnétique,  $M$ , en fonction du champ magnétique,  $H$  à 4,2 K de
- a)  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4,08}$
  - b)  $\text{La}_{1,50}\text{Nd}_{0,50}\text{CuO}_{4,07}$
- Fig. II.48 : Evolution thermique de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,03}$  après traitement sous pression d'oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 40 \text{ MPa}$ ,  $T = 920^\circ\text{C}$ ).
- Fig. II.49 : Evolution thermique de la résistivité électrique (a) et de la susceptibilité magnétique sous un champ de 10 mT (b) de  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4,08}$  après polarisation anodique (600 mV, 48h).
- Fig. II.50 : Evolution de la résistivité électrique de  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_{4,08}$  après polarisation anodique à 600 mV pendant 48h (a), 64h (b) et 120h (c).
- Fig. II.51 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température, du taux de Cu(III),  $\tau$ , et du potentiel de repos,  $E_{i=0}$ , de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  préalablement traité sous pression d'oxygène (a) puis par polarisation anodique, 600 mV, 48h (b) et réduit successivement comme suit : 280 mV, 15h (c) ; 280 mV, 15h (d) ; 280 mV, 15h (e) ; 200 mV, 30h (f) ; 150 mV, 20h (g).

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **PREMIERE PARTIE**

**TABEAU I.1 :** Compressibilités linéaires  $K_a$  et  $K_c$ , compressibilité volumique  $K_v$  et module de compression isotherme  $B_0$  de  $Nd_2CuO_4$  (ce travail) et  $Pr_2CuO_4$  [45].

**TABEAU I.2 :** Compressibilité linéaire  $K_a$ ,  $K_b$  compressibilité volumique  $K_v$  et module de compression isotherme  $B_0$  de différentes phases de structure T et T/O.

### **DEUXIEME PARTIE**

**TABEAU II.1 :** Résultats de l'analyse quantitative par micro-sonde électronique des ions  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  et  $Cu^{2+}$ .

**TABEAU II.2 :** Conditions de frittage.

**TABEAU II.3 :** Facteur de stabilité  $t$  et  $t'$  pour les composés  $Ln_2CuO_4$ .

**TABEAU II.4 :** Données cristallographiques relatives aux phases de type T/O et T' du système  $La_2CuO_4 - Nd_2CuO_4$  en fonction de la fraction molaire  $x$  en néodyme.

**TABEAU II.5 :** Données cristallographiques affinées par la méthode des profils de Rietveld pour les phases  $La_{1,80}Nd_{0,20}CuO_4$  et  $La_{1,50}Nd_{0,50}CuO_4$

**TABEAU II.6 :** Distances interatomiques dans les phases  $La_2CuO_4$ ,  $La_{1,80}Nd_{0,20}CuO_4$  et  $La_{1,50}Nd_{0,50}CuO_4$  (Bmab, 300 K)

**TABEAU II.7 :** Ecart à la stoechiométrie en oxygène  $\delta$  pour différentes valeurs de  $x$  des phases  $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+\delta}$ .

**TABEAU II.8 :** Facteurs de stabilité des structures de types T/O et T' en fonction du taux de néodyme et de la proportion de  $Cu^{3+}$  ( $\tau_{Cu^{3+}}$ )

- TABLEAU II.9 : Résistivité électrique à température ambiante et énergies d'activation pour quelques composition du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$
- TABLEAU II.10 : Distance Cu-O<sub>I</sub> équatoriale pour quelques compositions du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ .
- TABLEAU II.11 : Constante de Curie et moment effectif pour les phases  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{0,80}\text{Nd}_{1,20}\text{CuO}_4$  et  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$
- TABLEAU II.12 : Proportions des phases de type T/O et T' dans le produit obtenu après traitement sous pression d'oxygène des phases de type T' de composition  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_4$  (a) et  $\text{La}_{1,20}\text{Nd}_{0,80}\text{CuO}_4$  (b)
- TABLEAU II.13 : Proportions des phases de type T/O et T' après un traitement sous pression d'oxygène de 40 MPa pendant 15 heures de quelques compositions de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  de type T'
- TABLEAU II.14 : Données cristallographiques et analytiques pour les compositions  $x = 0,60, 0,70$  et  $0,80$  du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  avant (a) et après traitement sous pression d'oxygène (b)
- TABLEAU II.15 : Ecart à la stoechiométrie  $\delta$  en oxygène après synthèse à l'air (a), après traitement sous pression d'oxygène (120 MPa, 800°C) (b)
- TABLEAU II.16 : Température de transition ( $T_{\text{on-set}}$ ) en fonction de  $x$  dans les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  traitées sous pression d'oxygène
- TABLEAU II.17 : Données analytiques et cristallographiques relatives à la phase  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_4$  de structure T/O après traitement sous diverses pressions d'oxygène
- TABLEAU II.18 : Valeurs de la résistivité électrique  $\rho$ , du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  à 298 K et du taux d'oxygène interstitiel  $\delta$  de  $\text{La}_{1,70}\text{Nd}_{0,30}\text{CuO}_{4+\delta}$  après polarisation anodique à 600 mV pendant diverses durées de traitement  $t$ .
- TABLEAU II.19 : Paramètres relatifs à l'oxydation par voie électrochimiques des phases T/O du système  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$
- TABLEAU II.20 : Paramètres électrocinétiques correspondant au mécanisme de dégagement de l'oxygène, selon réf. [65].
- TABLEAU II.21 :

TABLEAU II.22 : Concentration de cuivre (III) ( $\tau$ ) et écart à la stoechiométrie en oxygène ( $\delta$ ) pour quelques compositions de la solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  après oxydation électrochimique.

TABLEAU II.23 : Evolution de la température critique,  $T_c$ , et du champ critique  $H_{c1}$  en fonction du taux de néodyme  $x$

TABLEAU II.24 : Données cristallographiques relatives à la phase  $\text{La}_{1,40}\text{Nd}_{0,60}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  après divers traitements

TABLEAU II.25 : Données cristallographiques relatives à la phase  $\text{La}_{1,30}\text{Nd}_{0,70}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  après divers traitements

## ***BIBLIOGRAPHIE***

### **PREMIERE PARTIE**

- [1] I.L. Spain, dans *High Pressure Technology*, édité par I.L. Spain et J. Paauwe, Marcel Decker Inc New-York, Vol. 1, p. 395 (1977).
- [2] A. Jayaraman, 1983, *Rev. Modern Phys.*, **55**, 1, p. 65 (1983).
- [3] G. Demazeau, *High Pressure Research*, **5**, p. 656 (1990).
- [4] B. Chevalier, G. Demazeau, J. Etourneau et P. Hagenmuller, *Phys. Status Sol.*, (6), **93**, p. K63 (1979).
- [5] P. Hagenmuller, G. Demazeau et M. Pouchard, *Internat. Symposium on Hydrothermal Reactions*, Proceedings, Tokyo (1982).
- [6] P. Bosaitis, I.L. Spain, dans *High Pressure Technology*, édité par I.L. Spain et J. Paauwe, Marcel Decker Inc New-York, Vol. 1, p. 486 (1977).
- [7] E. Pathé, dans *High Temperature-High Pressure*, **16**, p. 553 (1984).
- [8] O. Fukunaga et S. Yamada, *High Pressure Science and Technology*, Proc. VII AIRAPT Conference, Le Creusot, édité par B. Vodar et Ph. Manteau (Pergamon, New-York), Vol. 1, p. 407 (1979).
- [9] J.C. Jamieson, A.W. Lawson et N.D. Nachtrieb, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, p. 1919 (1959).
- [10] C.E. Weis, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg et E.N. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **A63**, p. 55 (1959).
- [11] G.J. Piermarini et C.E. Weir, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **A66**, p. 325 (1962).
- [12] A. Van Valkenburg, *Conférence Internationale sur les Hautes Pressions*, Le Creusot, Saône-et-Loire, France (1965).
- [13] J.D. Barnett, S. Block et G.J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, p. 1 (1973).

- [14] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett et R.A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46**, p. 2774 (1975).
- [15] G.J. Piermarini et S. Block, *Rev. Sci. Instrum.*, **46**, p. 973 (1975).
- [16] W.A. Basset et T. Takahashi dans *Advanced High Pressure Research*, édité par R.H. Wentorf, Jr. (Academic, New York), **4**, p. 165 (1974).
- [17] H.K. Mao et P.M. Bell, dans *Carnegie Institution of Washington Year Book*, **75**, p. 824 (1978).
- [18] G. Huber, K. Syassen et W.B. Holzapfel, *Phys. Rev.* **B15**, p. 5123 (1977).
- [19] L. Merrill et W.A. Basset, *Rev. Sci. Instrum.*, **45**, p. 290 (1974).
- [20] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett et S. Block, *Science*, **176**, P. 284 (1972).
- [21] H.K. Mao et P.M. Bell, J.W. Shanner et D.I. Steinberg, *J. Appl. Phys.*, **52**, p. 4572 (1978).
- [22] H.K. Mao et P.M. Bell, *Science*, **203**, p. 1004 (1979).
- [23] H.K. Mao, A. Mao et P.M. Bell, in *High Pressure in Research and Industry*, Proceedings of the 8th AIRAPT Conference édité par C.M. Backman, T. Johansson et L. Tegner (ISBN Sweden), Vol. II, p. 453 (1982).
- [24] I. Fujishiro, G.J. Piermarini, J.D. Barnett et S. Block, *Ibid*, Vol. II, p. 608 (1982).
- [25] G.J. Piermarini, S. Block et J.D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 12, p. 5377 (1973).
- [26] W. Greissen et G.C. Gordon, *Science*, **159**, p. 973 (1968).
- [27] H.R. Bowman, E.K. Hyde, S.G. Thompson et J.C. Jared, *Science*, **151**, p. 562 (1966).
- [28] K. Syassen et W.B. Holzapfel, *Europhys. Conf. Abst.* 1A, **75** (1975).
- [29] W.B. Holzapfel, dans *High Pressure Chemistry*, édité par Kehm et B. Reidel (Boston), p. 177 (1978).
- [30] W.B. Holzapfel, *Rev. Phys. Apply.*, **19**, p. 705 (1984).
- [31] W.B. Holzapfel et W. May, dans *High Pressure Research in Geophysics* édité par M.H. Manghnani et S.I. Akimoto, *Adv. Earth Planetary Sci*, **12**, p. 73 (1982).



- [32] U. Benedict et C. Dufour, in *High Temperatures-High Pressures, AIRAPT Workshop on the evaluation of High Pressure X Ray Diffraction Data (Karlsruhe)*, **16**, 5, p. 501 (1984).
- [33] S. Dabos-Seignon, thèse de l'Université de Paris VI (1987).
- [34] W.B. Holzapfel, Deutsches Patent P231 2507.7 (1973).
- [35] Y.M. Yan, F. Arrouy, C. Cros, G. Demazeau, High Pressure Research XXVIIIème EHPRG Conference and 1st European Technology Forum, Bordeaux, édité par G. Demazeau, C. Cros, S. Matar, A. Rahm, **8**, p. 519 (1991).
- [36] R. Shirley, in *Crystallographic Computing*, Proceedings of International Summer School, édité par H. Schenk (Oosthoek), p. 221 (1978).
- [37] K. Aoki, O. Shimomura, S. Minomura, J. Phys. Soc. Jpn., **48**, p. 551 (1980).
- [38] T. Takemura, in *High Temperature-High Pressures, AIRAPT Workshop on the evaluation of High Pressure XRay Diffraction Data (Karlsruhe)*, **16**, 5, p. 559 (1984).
- [39] V.B. Grande, H.K. Müller-Bushbaum et M. Schweitzer, Z. anorg. alg. Chem., **428**, p. 120 (1977).
- [40] H. Müller-Bushbaum et W. Wolshlager, Z. anorg. alg. Chem., **414**, p. 76 (1975).
- [41] T. Tokura, H. Tagagi et S. Uchida, Nature, **337**, p. 345 (1989).
- [42] S.W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson et R.B. Schwarz, Physica C, **159**, p. 407 (1989).
- [43] Takayana-Murumachi, Y. Uchida, M. Kobayashi et K. Kato, Physica C, **158**, p. 449 (1989).
- [44] J. Akimitsu, S. Susuki, M. Watanabe et H. Sawa, Jap. J. of Applied Physics, **27**, p. L1859 (1988).
- [45] W.H. Fietz, C.A. Wassilew, D. Ewert, M.R. Dietrich, H. Wühl et D. Hochheimer, Phys. Letters A, **142**, 4-5, p. 300 (1989).
- [46] M.J. Aktar, C.R.A. Catlow, S.M. Clark, W.H. Temmerman, J. Phys. C : Solid State Phys., **21**, p. L917 (1988).
- [47] J. Shu, J. Akella, J.Z. Liu, H.K. Mao, L.W. Finger, Physica C, **176**, p. 503 (1991)

- [48] S. Pei, J.D. Jorgensen, D. G. Hinks, B. Dabrowski, P. Lightfoot et D.R. Richards, *Physica C*, **169**, p. 179 (1990).
- [49] F. Arrouy, C. Cros, G. Demazeau, O. Schulte et W.B. Holzapfel, *Physica C*, **184**, p. 74 (1991).

## DEUXIEME PARTIE

- [1] K.K. Singh, P. Ganguly et C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **17**, p. 493 (1982).
- [2] J.B. Goodenough et A. Manthiram, *J. Solid State Chem.*, **88**, p. 115 (1990).
- [3] J.F. Bringley, S.S. Trail et B.A. Scott, *J. Solid State Chem.*, **86**, p. 310 (1990).
- [4] J.F. Bringley, S.S. Trail et B.A. Scott, *J. Solid State Chem.*, **88**, p. 590 (1990).
- [5] A. Manthiram et J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **92**, p. 231 (1991).
- [6] M.A. Subramanian, J. Gopalkrishnan et W.A. Sleight, *J. Solid State Chem.*, **84**, p. 413 (1990).
- [7] J.M. Tarascon, L.H. Greene, W.R. Mc Kinnon, G.W. Hull, *Solid State Comm.*, **63**, 6, p. 499 (1987).
- [8] J.F. Bringley, S.S. Trail et B.A. Scott, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.*, **28**, p. 1245 (1991).
- [9] B. Chevalier, A. Tressaud, P. Carracino, C. Robin et J. Etourneau, *Physica C*, **175**, p. 435 (1991).
- [10] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, n° 7, p. 1714 (1987).
- [11] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, n° 7, p. 1718 (1987).
- [12] G. Demazeau, Thèse d'Etat de l'Université de Bordeaux I, n° 419 (1973).
- [13] D.B. Wiles et R.A. Young, *J. Appl. Cryst.*, **14**, p. 149 (1981).

- [14] P. Dordor, E. Marquestant, C. Sadulcci et P. Hagenmuller, *Rev. Phys. Appl.*, **20**, p. 795 (1985).
- [15] J.M. Dance, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 1022 (1973).
- [16] M. Dupeyron, Diplôme d'Etudes Supérieures de Sciences Physiques, Université de Bordeaux I (1988).
- [17] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Miner.*, **22**, p. 1 (1985).
- [18] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, p. 751 (1976).
- [19] C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Maresio, B. Morosin et J.E. Schirber, *Physica C*, **170**, p. 87 (1990).
- [20] J.T. Markert, C.L. Seaman, H. Zhou et M.B. Maple, *Solid State Comm.*, **66**, p. 387 (1988).
- [21] R.J. Cava, R.B. Van Dover, B. Batlogg et E.A. Reitman, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, p. 408 (1987).
- [22] J.G. Berdnoz et K.A. Müller, *Z. Phys. B*, **64**, p. 189 (1986).
- [23] J. Beille, R. Cabanel, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, P. Lejay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J.L. Tholence et R. Tournier, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **304**(18), série II, P. 1097 (1987).
- [24] G. Demazeau, F. Tresse, Th. Plante, B. Chevalier, J. Etourneau, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, P. Lejay, A. Sulpice et R. Tournier, *Physica C*, **153**, p. 824 (1988).
- [25] A. Wattiaux, J.C. Park, J.C. Grenier et M. Pouchard, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **310**, série II, p. 1047 (1990).
- [26] J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lageyte, J.C. Park, E. Marquestant, J. Etourneau et M. Pouchard, *Physica C*, **173**, p. 139 (1991).
- [27] B. Chevalier, A. Tressaud, B. Lepine, K. Amine, J.M. Dance, L. Lozano, E. Hickey et J. Etourneau, *Physica C*, **167**, p. 97 (1990).
- [28] A. Tressaud, C. Robin, B. Chevalier et B. Lépine, *J. Less, Common. Met.*, **164-165**, p. 832 (1990).
- [29] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Nature*, **337**, p. 345 (1989).

- [30] C.L. Seaman, N.Y. Ayoub, T. Bjornhohn, E.A. Early, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.T. Markert, J.J. Neumeier, P.K. Tsai et M.B. Maple, *Physica C*, **159**, p. 391 (1989).
- [31] E. Wang, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull et W.R. Mc Kinnon, *Phys. Rev. B*, **41**, N° 10, p. 6582 (1990).
- [32] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi et K. Kato, *Physica C*, **158**, p. 449 (1989).
- [33] S.W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson et R.B. Schwarz, *Physica C*, **159**, p. 407 (1989).
- [34] K.K. Singh, Thèse de l'Université de Bangalore, 560 012 (1982).
- [35] A. Manthiram et J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **87**, p. 402 (1990).
- [36] F. Arrouy, M. Pouchard, A. Wattiaux, C. Cros et J.C. Grenier, *Communication privée*.
- [37] A. Yamamoto, T. Fujita, N. Kimizuka, E. Takayama, S. Horiuchi, *J. Solid State Chem.*, **42**, p. 322 (1982).
- [38] H. Okada, M. Takano, Y. Takeda, *Physica C*, **166**, p. 111 (1990).
- [39] P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, D. Chateigner, J. Chenavas, Th. Fournier, J.L. Hodeau, M. Maresio, M. Perroux, G. Thomas et A. Varela, *Physica C*, **185-189**, p. 539 (1991).
- [40] F. Tresse, thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 527 (1990).
- [41] K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh, K. Tsuda, M. Tanaka, Kokusho, H. Asano, F. Izumi, M. Oda, Y. Hidaka, M. Suzuki et T. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, p. 1132 (1988).
- [42] P. Ganguly et C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **8**, p. 405 (1973).
- [43] T. Kenjo et S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, p. 1329 (1973).
- [44] S.W. Cheong, J.D. Thompson, Z. Fisk, *Physica C*, **158**, p. 109 (1989).
- [45] N.F. Mott et E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2ème Edition, Clarendon Press (Oxford-1972).

- [46] N.F. Mott, Metal-Insulator Transitions, 2ème Edition, Taylor et Francis (Londres-1990).
- [47] S. Tajima, H. Ishii, T. Nakahashi, S. Uchida, M. Seki, S. Suga, Y. Hidaka, M. Suzuki, T. Murakami, K. Oka et H. Onoki, J. Opt. Soc. Am., **B6**, p. 475 (1989).
- [48] B.K. Agrawal, S. Agrawal, P.S. Yadav et S. Kumar, Phys. Rev. B, **43**, N° 1, p. 1166 (1991).
- [49] M.F. Hundley, J.D. Thompson, S.W. Cheong, Z. Fisk et S.B. Oseroff; Physica C, **158**, p. 102 (1989).
- [50] J. Reyder, P.A. Midgley, R. Exley, R.J. Beynon, D.L. Yates, L. Afalfiz et J.A. Wilson, Physica C, **173**, p. 9 (1991).
- [51] N. Lagueyte, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 699 (1992).
- [52] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Shirber, E.L. Venturi et D.S. Ginley, Phys. Rev. B, **38**(16), p. 11337 (1988).
- [53] Y. Takeda, K. Yoshikawa, O. Yamamoto et M. Takano, J. Solid State Chem., **92**, p. 241 (1991).
- [54] A. Tressaud, B. Chevalier, C. Robin, E. Hickey et J. Etourneau, Physica C, **185-189**, p. 583 (1992).
- [55] S. Darracq, A. Largeteau, G. Demazeau, B.A. Scott et J.F. Bringley, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem., sous presse.
- [56] A. Wattiaux, L. Fournès, A. Demourgues, N. Bernaben, J.C. Grenier et M. Pouchard, Solid State Comm., **77**(7), p. 489 (1991).
- [57] P. Bezdicka, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Solid State Comm., en cours.
- [58] A. Demourgues, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, J.L. Soubeyroux, J.M. Dance et P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., en cours.
- [59] N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.C. Park, J.C. Grenier, L. Fournès et M. Pouchard, J. Phys. III, I, p. 1755 (1991).
- [60] B.V. Tilak, C.G. Rader et S.K. Rangarajan, J. Electrochem. Soc., **124**, p. 1879 (1977).
- [61] R. Boggio, A. Carugati et S. Trasatti, J. Appl. Electrochem., **17**, p. 500 (1987).

- [62] J. O'M. Bockris et T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, p. 290 (1984).
- [63] V. Levich, *Physico-Chemical hydrodynamics*, (Prentice Hall - 1962).
- [64] W.J. Albery et M.L. Hitchman, *Ringdisc électrodes*, Clarendon Press (Oxford - 1971).
- [65] A. Wattiaux, Thèse d'Etat ès Sciences de l'Université de Bordeaux I, n° 831 (1985).
- [66] A. Sevcick, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **13**, p. 349 (1948).
- [67] S.K. Srivastava, B. Roas et K. Jüttner, *Electrochimica Acta*, **35**(8), p. 1219 (1990).
- [68] J. Besson et J. Guitton, *Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique*, Ed. Masson, (Paris - 1973).
- [69] F.R. Van Buren, G.H.J. Broers, A.J. Bouman et C. Boesveld, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, p. 353 (1978).
- [70] T. Kudo, H. Obayashi et T. Gejo, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, p. 159 (1975).
- [71] J. Hejmaneck, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 137 (1982).
- [72] H. Gerischer, *Semiconductor Electrochemistry in Physical Chemistry and Advanced Treatise*, édité par H. Eyring, D. Henderson et W. Jost, Acad. Press, Vol. IX A (New-York - 1970).
- [73] F. Arrouy, A. Wattiaux, C. Cros, G. Demazeau, J.C. Grenier, M. Pouchard et J. Etourneau, *Physica C*, **175**, p. 342 (1991).
- [74] Pourbaix, N. de Zoubov et E. Deltombe, *C.I.T.C.E.*, **7**, p. 193 (1955).
- [75] S.M. Witlhem, Y. Tamisawa, C.Y. Liu et N. Hackerman, *Corrosion Science*, **22**(8), p. 791 (1982).
- [76] U. Barsch et F. Beck, *Electrochimica Acta*, **35**(4), p. 759 (1990).
- [77] J.C. Park, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 535 (1990).
- [78] J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **24**, p. 817 (1956).
- [79] A.G.C. Kobussen, *J. Electroanal. Chem.*, **126**, p. 189 (1981).
- [80] Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Tsukui et E. Sato, *Denki Kagaku*, **49**, p. 589 (1981).

- [81] A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Nouveau Journal de Chimie*, **10**(4-5), p. 247 (1986).
- [82] T. Othani, K. Kobatake et T. Takehana, *Physica C*, **179**, p. 376 (1991).
- [83] M.F. Crommie, A.Y. Liu, M.L. Cohen et A. Zetti, *Phys. Rev. B*, **41**, p. 2526 (1990).
- [84] J.B. Goodenough, J.S. Zhou et K. Allan, *J. Matter Chem.*, **1**(5), p. 715 (1991).
- [85] R.N. Shelton, R.W. Mc Callum et H. Adrian, *Phys. Lett. A*, **56A**, p. 213 (1976).
- [86] M. Sergent, R. Chevrel, C. Rossel et O. Fisher, *J. Less. Common. Metals*, **58**, p. 179 (1978).

